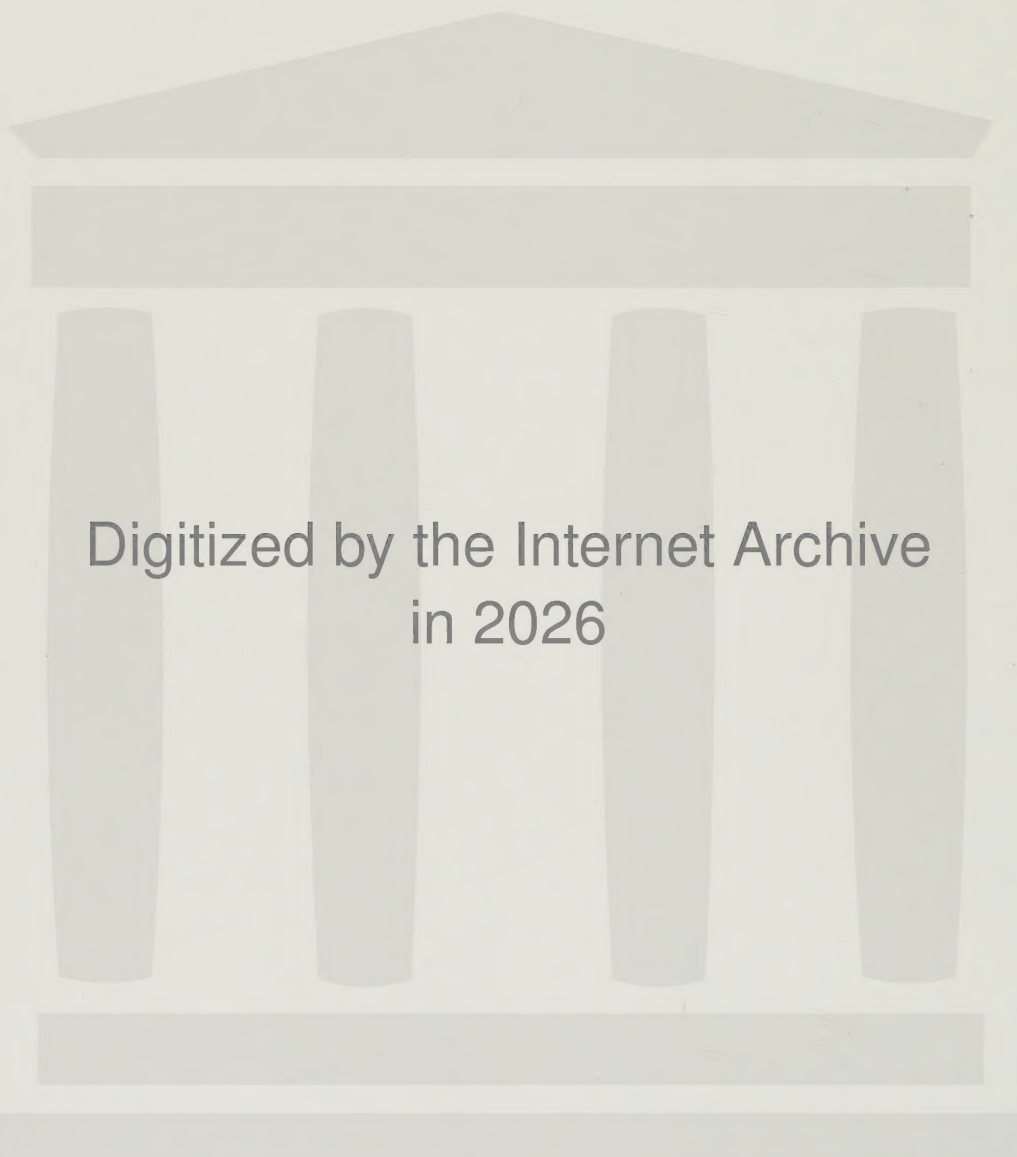


B. Jacob

Frankfurt u. 1980



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550820_0021

Anwendungen erweiterter Thomas-Fermi-Modelle
auf 3-Zentren Moleküle und Kristalle

Inaugural - Dissertation

zur

Erlangung des Doktorgrades der Naturwissenschaften
vorgelegt beim Fachbereich Physik der
Johann Wolfgang Goethe-Universität
zu Frankfurt am Main



von

Bernd Jacob

aus Frankfurt am Main

Frankfurt am Main

1980



Gedruckt mit Genehmigung des Fachbereichs Physik
der Johann Wolfgang Goethe - Universität
zu Frankfurt am Main

Dekan:	Prof. Dr. W. Martienssen
Leiter der Arbeit:	Prof. Dr. R. Dreizler
Erstgutachter:	Prof. Dr. R. Dreizler
Zweitgutachter:	Prof. Dr. J. Maruhn

Tag der mündlichen Prüfung: 0. MAI 1999

Gliederung

	Seite
I. Einleitung	5
II. Ableitung der TF- und TFDW-Gleichung	8
III. Lösung der TF-Gleichung für 3-Zentren Moleküle	13
III.1 Lösungen der TF-Gleichung für 1- und 2-Zentren Systeme	13
III.2 TF-Gleichung für 3-Zentren Moleküle: Randbedingungen, Koordinaten-Wahl	17
III.3 Numerische Lösung	22
III.4 Analytische Approximation an die numerische Lösung, Darstellung der Ergebnisse	25
IV. Lösung der TFDW-Gleichung für 3-Zentren Moleküle	36
IV. 1 Lösung der atomaren TFDW-Gleichung	36
IV. 2 TFDW-Gleichung für 3-Zentren Moleküle	38
IV. 3 Lösungsverfahren, spezielle numerische Probleme, Ergebnisse	41
V. Anwendungen von (III.) und (IV.)	51
VI. Das statistische Modell für 1-Zentren Kristalle	56
VI.1 Einführung	56
VI.2 Lösung der TF-Gleichung für gitterperiodische Randbedingungen	56
VI. 3 Lösung der TFDW-Gleichung für gitterperiodische Randbedingungen	68

	Seite
VII. Zusammenfassung und Ausblick	77
VIII. Anhang A	79
Anhang B	95
Anhang C	102
IX. Literaturverzeichnis	104

I. Einleitung

In den letzten Jahren ist die Verwendung des Thomas-Fermi (TF)-Modells und seiner Erweiterungen in der Atom- und Molekülphysik wieder häufiger diskutiert worden [1,2,3]. Die Anziehungskraft solcher statistischen Modelle liegt vor allem an einer Eigenschaft: die Grundgröße der Modelle ist die elektrostatische Dichte $\rho(\underline{r})$. Man gewinnt damit eine relative Unabhängigkeit von der Teilchenzahl, die vor allem für kompliziertere Systeme eine enorme Einsparung bei der Berechnung der verschiedenen Eigenschaften (etwa im Vergleich zu der Auswertung eines HF-Ansatzes) mit sich bringt. Der Preis, den man dafür bezahlen muß, liegt in der approximativen Natur der statistischen Dichten. Die im II. Kapitel skizzierte Gradienten-Entwicklung [4,5,6,7] zeigt allerdings, daß durch zusätzliche Berücksichtigung von Korrekturtermen zu der einfachsten TF-Theorie zum Beispiel die HF-Ergebnisse im Prinzip wenigstens beliebig genau reproduziert werden können (siehe Kohn-Hohenberg [8]). Die Schwierigkeit dabei liegt in der steigenden Kompliziertheit der zu lösenden Differential-Gleichungen für die Dichte $\rho(\underline{r})$.

Es gibt Ansätze von Kohn und Hohenberg [8] für statistische Pseudopotentiale, die Korrelations-Effekte beinhalten und damit sogar über HF hinausgehen. Im allgemeinen begnügt man sich mit dem einfachen statistischen TF-Modell, das der nullten Näherung der Gradienten-Entwicklung entspricht, und mit den ersten beiden Erweiterungen: dem TFD-Modell, das den Austauschterm berücksichtigt und dem TFDW-Modell, das noch eine weitere Korrektur enthält, die zuerst von Weizsäcker [9] abgeleitet wurde. Die Zusatzterme der TFDW-Näherung beheben die beiden Hauptmängel der TF-Dichte: das falsche Verhalten in Kernnähe und in der Asymptotik.

In der Molekülphysik beschränkten sich die Anwendungen von TF-Modellen bisher vorwiegend auf zweiatomige Systeme [3,10,11,12,13,14,15] und Mehrzentren-Systeme mit speziellen Symmetrien [17,20,21], die eine Vereinfachung der nicht-linearen TF-Differentialgleichung erlaubten. Das allgemeine 3-dimensionale

TF-Problem ist lediglich von Brinkman und Peperzak [16] für das H_2O -Molekül und von Ballinger und March [18] für das Molekül PH_3 diskutiert worden. In beiden Fällen wurde aber mit einer speziellen Linearisierung der TF-Gleichung gearbeitet. Im Hinblick auf kompliziertere Systeme ist daher eine allgemeine Lösung der 3-dimensionalen TF-Gleichung von Interesse. Im Rahmen dieser Arbeit wird zunächst die TF-Gleichung für ein allgemeines 3-Zentren-Molekül numerisch mit Hilfe eines Relaxationsverfahrens gelöst (III. Kapitel). Zur übersichtlicheren Darstellung und weiteren praktischen Anwendung wird außerdem eine geeignete analytische Approximation der numerischen Lösung angegeben.

Das IV. Kapitel behandelt die Erweiterung des Modells im Sinne von TFDW. Die TFDW-Gleichung wird für 3-Zentren-Randbedingungen approximativ gelöst. Ausgehend von einem physikalisch begründeten Ansatz werden dessen freie Parameter so optimiert, daß die Abweichung von der exakten Lösung minimal wird. Dazu wird eine von Rechenberg [19] entwickelte, rasch konvergierende Evolutionsstrategie verwandt. Die Ergebnisse der TF- und TFDW-Rechnungen werden anhand der beiden Moleküle SO_2 und H_2O erläutert. Basierend auf den Dichten ρ_{TF} und ρ_{TFDW} werden die elektronischen Gesamtenergien berechnet und mit den experimentellen Werten verglichen (Kap. V). Weiterhin wird ein Potential für eine effektive Einteilchen Schrödinger-Gleichung des 3-Zentren-Systems angegeben.

Bindung kann im Rahmen des TF-Modells nicht erklärt werden, da nach einem Theorem von Teller [22,23] weder die TF- noch die TFD-Näherung ein gebundenes molekulares System beschreiben kann. Für das TFDW-Modell gilt dieser Satz zwar nicht, jedoch ist die numerische Genauigkeit nicht hoch genug, um Effekte der Größenordnung von Bindungsenergien (ca. 0.1% der Gesamtenergie) zu erklären. Ein entsprechendes Theorem für die elektronischen Momente der TF- und TFD-Näherung [24] sagt aus, daß alle Momente verschwinden. Diese Größen können erst nach einer Lösung der Schrödinger-Gleichung mit einem effektiven Potential berechnet werden.

In einem zweiten Teil der Arbeit wird der Versuch unternommen,

die statistische Theorie direkt zur Berechnung von Potentialen in einfachen Kristallen anzuwenden (Kap. VI). Sowohl die TF- als auch die TFDW-Gleichung wird für gitterperiodische Randbedingungen approximativ gelöst. Als zusätzliche Näherung wird die "sphere approximation" benutzt, die die Einheitszelle des Kristalls durch eine volumengleiche Kugel ersetzt. Die damit gewonnene Kugelsymmetrie führt zu einer wesentlichen Vereinfachung des Problems, insbesondere läßt sich die Gitterperiodizität geschlossen formulieren. Ausgangspunkt für die analytische Form des Potentials ist ein Ansatz, der schon 1939 von Sauvenier [25] vorgeschlagen wurde. Die Ergebnisse werden anhand der kubisch raumzentrierten Kristalle Na und K dargestellt. Mit den Resultaten ist jedoch nur der erste Schritt zu einer Lösung der Schrödinger-Gleichung mit einem effektiven Potential erreicht, dessen Struktur diskutiert wird.

II. Ableitung der TF-, TFDW-Gleichung

In der Literatur werden verschiedene Möglichkeiten für die Ableitung der Grundgleichungen des statistischen TF-Modells und seiner Erweiterungen angegeben.

Am bekanntesten sind die ausführlichen Darstellungen von Gombás [26] und March [27]. Hier wird dagegen auf die relativ neue Variante der "Gradienten-Entwicklung" zurückgegriffen, die Kirzhnits [4] entwickelt hat und die in jüngster Zeit von Groß und Dreizler [7] wiederaufgegriffen und erweitert wurde. Diese Methode ist vor allen Dingen geeignet, einen Überblick über die verschiedenen Ansätze in der Atom- bzw. Molekülphysik zu geben.

Ausgangspunkt ist die stationäre Viel-Teilchen-Schrödinger-Gleichung für ein atomares oder molekulares System:

$$H \psi_0(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) = E_0 \psi_0(\underline{r}_1, \dots, \underline{r}_N) \quad (2.1)$$

mit dem Hamilton-Operator

$$\begin{aligned} H &= T + V_{ne} + V_{ee} \\ &= \sum_{i=1}^N t_i + \sum_{i=1}^N V_{ne} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq k} \frac{1}{|\underline{r}_i - \underline{r}_k|} \end{aligned} \quad (2.2)$$

Führt man 1- und 2-Teilchen Dichte-Matrizen ein über die Definition

$$\begin{aligned} \rho^{(1)}(\underline{r}, \underline{r}') &= N \int d^3r_2 \dots d^3r_N \psi_0^*(\underline{r}', \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) \cdot \\ &\quad \psi_0(\underline{r}, \underline{r}_2, \dots, \underline{r}_N) \end{aligned} \quad (2.3)$$

$$\begin{aligned} \rho^{(2)}(\underline{r}_1, \underline{r}_2; \underline{r}'_1, \underline{r}'_2) &= N(N-1) \int d^3r_3 \dots d^3r_N \cdot \\ &\quad \psi_0^*(\underline{r}'_1, \underline{r}'_2, \underline{r}_3, \dots, \underline{r}_N) \psi_0(\underline{r}_1, \underline{r}_2, \underline{r}_3, \dots, \underline{r}_N) \end{aligned}$$

so läßt sich die Grundzustandsenergie $E_0 = \langle \psi_0 | H | \psi_0 \rangle$ als Funktion dieser Matrizen darstellen:

$$\begin{aligned}
 E_0 = & \iint d^3r d^3r' \delta(\underline{r}-\underline{r}') \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \rho^{(1)}(\underline{r}',\underline{r}) + \\
 & + \int d^3r V_{ne}(\underline{r}) \rho^{(1)}(\underline{r},\underline{r}) \\
 & + \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \rho^{(2)}(\underline{r},\underline{r}';\underline{r},\underline{r}') \frac{1}{|\underline{r}-\underline{r}'|}
 \end{aligned} \quad (2.4)$$

Da die SGl. in der allgemeinen Form (2.1) nicht lösbar ist, wird im allgemeinen der HF-Ansatz benutzt, der die Grundzustands-Wellenfunktion ψ_0 durch eine Slater-Determinante aus 1-Teilchen Wellenfunktionen φ_i ersetzt. Dies führt zu einer Faktorisierung der Dichte-Matrizen:

$$\begin{aligned}
 \rho^{(1)}(\underline{r},\underline{r}') &= \sum_{i=1}^N \varphi_i^*(\underline{r}') \varphi_i(\underline{r}) \\
 \rho^{(2)}(\underline{r}_1,\underline{r}_2;\underline{r}'_1,\underline{r}'_2) &= \det \begin{pmatrix} \rho^{(1)}(\underline{r}_1,\underline{r}'_1) & \rho^{(1)}(\underline{r}_1,\underline{r}'_2) \\ \rho^{(1)}(\underline{r}_2,\underline{r}'_1) & \rho^{(1)}(\underline{r}_2,\underline{r}'_2) \end{pmatrix}
 \end{aligned} \quad (2.5)$$

Die HF-Energie E_{HF} setzt sich zusammen aus

$$\begin{aligned}
 E_{HF} &= E_{kin} + E_{ne} + E_{el} + E_{ex} \\
 &= \iint d^3r d^3r' \delta(\underline{r}-\underline{r}') \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \rho^{(1)}(\underline{r}',\underline{r}) \\
 &+ \int d^3r V_{ne}(\underline{r}) \rho(\underline{r}) \\
 &+ \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} \\
 &- \frac{1}{2} \iint d^3r d^3r' \frac{\rho^{(1)}(\underline{r},\underline{r}') \rho^{(1)}(\underline{r}',\underline{r})}{|\underline{r}-\underline{r}'|}
 \end{aligned} \quad (2.6)$$

Dabei steht $\rho(\underline{r})$ für die übliche Dichte, die über die Gleichung $\rho(\underline{r}) = \rho^{(1)}(\underline{r},\underline{r})$ definiert wird. Während E_{ne} und E_{el} nur noch von der Dichtefunktion $\rho(\underline{r})$ abhängen, ist in den Beiträgen E_{kin} , E_{ex} noch die volle 1-Teilchen Dichtematrix enthalten. Ziel der statistischen TF-Modelle ist aber ein Formalismus, der nur noch von $\rho(\underline{r})$ abhängt. Um dies zu er-

reichen, versucht man, die Dichtematrix $\rho^{(1)}(\underline{r}, \underline{r}')$ durch eine lokale Näherung zu ersetzen. Kirzhnits ist es gelungen, $\rho^{(1)}(\underline{r}, \underline{r}')$ in eine unendliche Reihe zu entwickeln, deren Glieder eine Funktion von ρ und dessen Ableitungen sind:

$$\rho^{(1)}(\underline{r}, \underline{r}') = \sum_{n=0}^{\infty} \int \frac{d^3 p}{(2\pi)^3} \theta^{(n)}(E_F(\underline{r}) - \frac{p^2}{2m}) c_n(\underline{p}, E_F, \nabla E_F, \dots, \nabla^n E_F) e^{i p(\underline{r} - \underline{r}')} \quad (2.7)$$

wobei $E_F(\underline{r})$ für die in der lokalen Näherung von $\underline{r}$ abhängigen Fermienergie steht, die eine direkte Funktion der Dichte ρ ist. Die Ableitung dieser Gradienten-Entwicklung ist ziemlich kompliziert und langwierig, Einzelheiten siehe [4,5,6,7]. Ersetzt man in (2.7) die Funktion $E_F(\underline{r})$ und ihre Ableitungen durch die Dichte $\rho(\underline{r})$, so erhält man für die kinetische Energiedichte und die Austauschenergiedichte in den ersten beiden Näherungen die Ausdrücke

	n=0	n=2
$\epsilon_{\text{kin}}(\underline{r})$	$c_1 \rho^{5/3}$	$c_3 \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho}$
$\epsilon_{\text{ex}}(\underline{r})$	$c_2 \rho^{4/3}$	$c_4 \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho^{4/3}}$

(2.8)

$c_i = \text{const.}$

Man kann zeigen, daß alle ungeraden Ordnungen keinen Beitrag ergeben.

Die verschiedenen Modelle der statistischen Theorie unterscheiden sich in der Anzahl der berücksichtigten Terme der Reihe (2.7). Die einfache TF-Theorie benutzt nur die 0. Näherung für die kinetische Energiedichte und vernachlässigt E_{ex} . Die TFD-Näherung schließt die 0. Näherung der Austauschenergiedichte ein, die sogenannte Weissäcker-Korrektur berücksichtigt auch noch zusätzlich im TFDW-Modell die 2. Näherung für die kinetische Energiedichte.

Wir erhalten also für diese 3 Modelle die Energien:

$$\begin{aligned}
 E_{\text{TF}} &= \int c_1 \rho^{5/3} d^3r + \int V_{\text{ne}} \rho d^3r \\
 &\quad + \frac{1}{2} \iint \frac{\rho(\underline{r}) \rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d^3r d^3r' \\
 E_{\text{TFD}} &= E_{\text{TF}} - \int c_2 \rho^{4/3} d^3r \\
 E_{\text{TFDW}} &= E_{\text{TFD}} + \int c_3 \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} d^3r
 \end{aligned} \tag{2.9}$$

Im folgenden wird nur mit dem TF- und dem TFDW-Modell gearbeitet, da sich gezeigt hat, daß eine Berücksichtigung des Dirac-Terms nur in Verbindung mit der Weizsäcker-Korrektur der kinetischen Energie zu einer Verbesserung der TF-Resultate führt [26,28].

Die eigentliche TF-Gleichung erhält man durch Variation des Energiefunktional nach ρ unter der Zwangsbedingung der Teilchenzahl-Erhaltung; d.h.

$$\begin{aligned}
 \delta_{\rho} \{E_{\text{TF}}(\rho) - V_0 \int \rho d^3r\} &= 0 \quad \text{mit} \\
 \int \rho d^3r &= N
 \end{aligned} \tag{2.10}$$

Ausführung der Variation liefert:

$$\frac{5}{3} c_1 \rho^{2/3} + V_{\text{ne}}(\underline{r}) + \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d^3r' = V_0 \tag{2.11}$$

Führt man hier das elektrostatische Gesamtpotential

$$V = V_{\text{ne}}(\underline{r}) + \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d^3r \tag{2.12}$$

ein und benutzt die Poisson-Gleichung $\Delta V = -4\pi\rho$, so folgt aus (2.11) die TF-Variationsgleichung in der üblichen Form

$$\Delta V = \frac{8\sqrt{2}}{3\pi} (V - V_0)^{3/2} \tag{2.13}$$

Verwendet man anstelle von E_{TF} das Energiefunktional E_{TFDW} ,

so folgt in analoger Weise aus der Variation nach ρ die TFDW-Variationsgleichung in der Form

$$\frac{5}{3} c_1 \rho^{2/3} - \frac{4}{3} c_2 \rho^{1/3} - v + v_0 + c_3 \left[\left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\Delta \rho}{\rho} \right] = 0 \quad (2.14)$$

Die Konstanten stehen dabei für

$$c_1 = \frac{3}{10} (3\pi^2)^{2/3}$$

$$c_2 = \frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

$$c_3 = \frac{\lambda}{8}$$

Für λ werden in der Literatur verschiedene Werte angegeben: v. Weizsäcker benutzt $\lambda = 1$ [9], Kirzhnits erhält über die Gradienten-Entwicklung $\lambda = \frac{1}{9}$ [4]. Yonei [3,46,47,48] und Meyer et al. [52] erzielen über eine effektive Parametrisierung für die Vernachlässigung der höheren Terme der Gradienten-Entwicklung für $\lambda = \frac{1}{5}$ die besten Resultate. Da nach Groß [1] der Yonei-Wert auch die besten atomaren Gesamtenergien liefert, wird auch hier $\lambda = \frac{1}{5}$ gesetzt.

III. Lösung der TF-Gleichung für 3-Zentren Moleküle

III.1 Lösung der TF-Gleichung für 1- und 2-Zentren Systeme

Aus der Neutralität der betrachteten Systeme folgt zunächst, daß $V_0 = 0$ gesetzt werden muß, da für den Lagrange-Parameter die Gleichung (siehe Jensen [53])

$$V_0 = \frac{Z - N}{r_0} \quad (3.1)$$

gilt (Z - Ladungszahl, N - Anzahl der Elektronen).

r_0 steht dabei für den Grenzradius der Elektronendichte, der für ein neutrales System unendlich groß wird [26]. Dieses Argument gilt allerdings nur für das TF-Modell.

Zur Lösung der TF-Gleichung (2.13) führt man üblicherweise eine Abschirmfunktion $\phi(r)$ ein, die im 1-Zentren Fall mit dem TF-Potential über die Gleichung

$$V_{TF} = \frac{Z}{r} \phi_{TF} \quad (3.2)$$

verknüpft ist.

Einsetzen dieses Ansatzes in die TF-Gleichung führt zu folgender nicht-linearer Differentialgleichung für ϕ :

$$\phi_{TF}''(x) = \frac{\phi_{TF}(x)^{3/2}}{\sqrt{x}} \quad (3.3)$$

$$\text{mit} \quad x = \frac{r}{\mu}, \quad \mu = \frac{1}{4} \left(\frac{9\pi^2}{2Z} \right)^{1/3}$$

Die Randbedingungen, unter denen diese Differentialgleichung gelöst werden muß, sind:

$$(i) \quad \phi_{TF}(0) = 1, \text{ d.h. in Kernnähe geht das TF-Potential in das reine Coulomb-Potential über und} \quad (3.4)$$

$$(ii) \quad \phi_{TF}(\infty) = 0, \text{ die Abschirmung geht asymptotisch gegen Null.} \quad (3.5)$$

Durch einfache Überlegungen kann man zusätzliche genauere Aussagen über das Verhalten von ϕ in Kernnähe und im asymptotischen Bereich machen. Und zwar gilt:

$$\phi_{\text{TF}} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{-3} \quad (3.6)$$

$$\phi''_{\text{TF}} \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{-1/2} \quad (3.7)$$

Beides läßt sich direkt aus der TF-Gleichung herleiten.

Für die TF-Dichte ρ_{TF} , die in Umkehrung von Gleichung (2.12) durch die Poisson-Gleichung definiert ist,

$$\rho_{\text{TF}} = - \frac{1}{4\pi} \Delta V_{\text{TF}} = \frac{Z}{4\pi} \frac{\phi''_{\text{TF}}}{r} \quad (3.8)$$

gelten die entsprechenden Relationen:

$$\rho_{\text{TF}} \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} r^{-6} \quad (3.9)$$

$$\rho_{\text{TF}} \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{-3/2} \quad (3.10)$$

Schon aus dieser rein qualitativen Diskussion lassen sich die physikalischen Mängel der TF-Theorie ablesen. Zum einen wird die TF-Dichte in Kernnähe singulär, zum anderen führt sie nicht zu der physikalisch richtigen, exponentiell abfallenden Asymptotik [37]. Erst die Erweiterungen der TF-Theorie durch Berücksichtigung des Austauschterms und der Weizsäcker-Korrektur korrigieren diese Fehler. Dennoch liefert das einfache TF-Modell überraschend gute Ergebnisse, so daß die Lösung der TF-Gleichung von Interesse ist.

Approximative Lösungen der TF-Gleichung für atomare Systeme sind bereits seit längerer Zeit bekannt [29,30,26], ebenso numerische Lösungen (siehe z.B. Miranda [54]). Eine sehr genaue, aber auch recht komplizierte analytische Darstellung ist die von R. Latter 1955 [30] veröffentlichte. Er gibt eine für alle Ladungszahlen gültige Formel für die 1-Zentren Abschirmfunktion ϕ_{TF} an:

$$\begin{aligned} \phi_L\left(\frac{r}{\mu}\right) = \phi_L(x) = [1 + 0.02747 x^{1/2} + 1.243 x - \\ 0.1486 x^{3/2} + 0.2302 x^2 + \\ 0.007298 x^{3/2} + 0.006944 x^3]^{-1} \end{aligned} \quad (3.11)$$

Die angegebene Genauigkeit beträgt weniger als 0.3%.

Diese Latter-Approximation (3.11) liefert zwar den korrekten asymptotischen Abfall der Abschirmfunktion gemäß der Relation (3.6), verstößt allerdings gegen die Bedingung (3.7) bzw. (3.10). Wie man sich leicht überzeugt, gilt für die Latter-Dichte ρ_L :

$$\rho_L \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r^{-5/2} \quad (3.12)$$

Deshalb wird von Groß und Dreizler [1] eine leicht modifizierte Latter-Formel benutzt:

$$\phi(x) = [1 + a_1 x + a_2 x^{3/2} + a_3 x^2 + a_4 x^3]^{-1} \quad (3.13)$$

mit den Koeffizienten

$$a_1 = 1.4712, \quad a_2 = -0.4973, \quad a_3 = 0.3875, \quad a_4 = 0.002102$$

Erst durch das Weglassen des $x^{1/2}$ -Termes wird die Forderung (3.10) erfüllt. Außerdem hat sich gezeigt, daß der $x^{5/2}$ -Term nichts zur Genauigkeit beiträgt. Für die komplizierteren Mehrzentren-Systeme wird deshalb auf diesen Ansatz (3.13) zurückgegriffen.

Die Lösung der TF-Gleichung für 2-Zentren Probleme wird schon seit vielen Jahren diskutiert. Ausgangspunkt für alle analytischen Approximationen ist eine schon von Hund [10] vorgeschlagene Überlagerung zweier kugelsymmetrischer Teilpotentiale, die von Eichler und Wille [2,31] in deren "variable screening model" weiterentwickelt wurde. Das VS-Potential wird dabei gebildet aus:

$$V_{VS} = \frac{z_1}{r_1} \phi_1(r_1) + \frac{z_2}{r_2} \phi_2(r_2), \quad \begin{array}{l} r_i \text{-Abstand zum} \\ \text{Zentrum } i \end{array} \quad (3.14)$$

mit den beiden kugelsymmetrischen Abschirmfunktionen $\phi_i(r_i)$, deren Form von Green et al. [32,33,49] übernommen wurde:

$$\phi_i(r_i, \alpha_i) = \frac{1 - p_i}{k_i d_i (e^{r_i/d_i} - 1) + 1} + p_i, \quad i=1,2 \quad (3.15)$$

$$a_i = \{k_i, d_i, p_i\}$$

Im VS-Modell werden jetzt interpolierte Parameter $\alpha_i(r_i, R)$ benutzt, die sowohl von r_i als auch vom internuklearen Abstand R abhängen. Dabei wird jeweils zwischen den "separated atom" (s.a.) und "united atom" (u.a.) Werten nach der Hund'schen Interpolations-Vorschrift gemittelt:

$$\alpha_i(r_i) = \frac{\alpha_i^{\text{s.a.}} \cdot \lambda^2 + \alpha_i^{\text{u.a.}} \cdot \left(\frac{r_i}{R}\right)^2}{\lambda^2 + \left(\frac{r_i}{R}\right)^2} \quad (3.16)$$

Durch diese Parameter-Wahl wird zumindest garantiert, daß sich für die beiden Grenzfälle $R \rightarrow 0$ und $R \rightarrow \infty$ jeweils die richtigen 1-Zentren Potentiale des "united atom"- bzw. des "separated atom"-Problems ergeben, da gilt:

$$\begin{aligned} \alpha_i(R \rightarrow 0) &= \alpha_i^{\text{u.a.}} \\ \alpha_i(R \rightarrow \infty) &= \alpha_i^{\text{s.a.}} \end{aligned} \quad (3.17)$$

Der noch freie Parameter λ wird optimiert mit dem Ergebnis $\lambda^2 \approx 3$, unabhängig von Z_i und R .

Allerdings ist das VS-Potential keine Lösung der TF-Gleichung, sondern ein effektives Einteilchen-Potential zur Berechnung der Einteilchenspektren zweiatomiger Moleküle.

Eine direkte numerische Lösung der 2-Zentren TF-Gleichung wurde 1976 von Groß [15] angegeben. Er benutzt dazu ein spezielles Relaxations-Verfahren, dessen dreidimensionale Erweiterung im folgenden ausführlich diskutiert wird.

III.2 TF-Gleichung für 3-Zentren Moleküle: Randbedingungen, Koordinaten-Wahl

Analog der im vorigen Abschnitt diskutierten 1- und 2-Zentren Systeme wird auch im Fall von 3-Zentren Molekülen $V_0 = 0$ gesetzt mit derselben Argumentation. Wieder wird eine Abschirmfunktion ϕ eingeführt, die jetzt von den Abständen r_1, r_2, r_3 zu den 3 Zentren abhängt. Sie wird durch die Gleichung

$$V_{TF} = \left(\frac{z_1}{r_1} + \frac{z_2}{r_2} + \frac{z_3}{r_3} \right) \cdot \phi(r_1, r_2, r_3) := W \cdot \phi \quad (3.18)$$

definiert. Man arbeitet vorzugsweise mit der Abschirmfunktion ϕ , da ihr Wertebereich das Intervall $[0,1]$ ist; während V_{TF} an den 3 Zentren singulär wird. Einsetzen von (3.18) in die TF-Gleichung ergibt eine nicht-lineare Differentialgleichung für ϕ :

$$W \Delta \phi + 2 \nabla W \cdot \nabla \phi - \alpha (W\phi)^{3/2} = 0 \quad (3.19)$$

Die Randbedingungen, unter denen diese DGl. gelöst werden muß, sind

$$\phi(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (3.20)$$

$$\phi(r_i = 0) = 1, \quad i=1,2,3 \quad (3.21)$$

und
$$\left. \frac{\partial \phi}{\partial \theta} \right|_{\theta=\pi/2} = 0 \quad (3.22)$$

als Folge der Spiegelsymmetrie zur Molekül-Ebene, die durch $\theta = \pi/2$ definiert sein soll.

Es erweist sich als vorteilhaft, die DGl. (3.19) in Kugelkoordinaten (r, θ, φ) zu lösen, wobei der Ursprung des Koordinaten-Systems in einem Kern des 3-Zentren Moleküls liegt. Kugelkoordinaten werden deshalb gewählt, da sie der Struktur von ϕ gut angepaßt sind: ϕ ist asymptotisch kugelsymmetrisch und in Kernnähe angenähert kugelsymmetrisch bezüglich des jeweiligen Zentrums. Die einzige Symmetrie, die man für ein allgemeines 3-Zentren Molekül ausnutzen kann, ist die schon

erwähnte Spiegelsymmetrie zur Molekular-Ebene $\theta = \pi/2$.

Schreibt man die DGL. (3.19) in Kugelkoordinaten um, so müssen zunächst die Abstände r_i zu den 3 Zentren als Funktion von r, θ, φ berechnet werden. Das Molekül soll durch die Längen b, c, d charakterisiert werden (siehe Abb. 1). Außerdem legt man zweckmäßigerweise ein Zentrum auf die x-Achse. Dann folgt direkt aus der Geometrie:

$$r_1 = r \quad (3.23)$$

$$\begin{aligned} r_2 &= [(x-d)^2 + y^2 + z^2]^{1/2} \\ &= [r^2 + d^2 - 2dr \sin\theta \cos\varphi]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.24)$$

$$\begin{aligned} r_3 &= [(x-b)^2 + (y-c)^2 + z^2]^{1/2} \\ &= [r^2 + b^2 + c^2 - 2r \sin\theta \cdot (b \cos\varphi + c \sin\varphi)]^{1/2} \end{aligned} \quad (3.25)$$

Es erweist sich außerdem als sinnvoll, die Zusatztransformation $s = \frac{r}{d}$ einzuführen, so daß alle Längen auf den charakteristischen Abstand d des 3-Zentren Moleküls bezogen werden. Damit können zunächst die oben definierte Funktion W (3.18) und die Differential-Operatoren in das neue Koordinaten-System (s, θ, φ) transformiert werden:

$$\begin{aligned} W(s, \theta, \varphi) &= \frac{z_1}{r_1} + \frac{z_2}{r_2} + \frac{z_3}{r_3} \\ &= \frac{z_1}{d} \cdot \left\{ \frac{1}{s} + \frac{z_2/z_1}{[s^2 + 1 - 2s \sin\theta \cos\varphi]^{1/2}} + \right. \\ &\quad \left. \frac{z_3/z_1}{[s^2 + \frac{b^2+c^2}{d^2} - \frac{2s}{d} \sin\theta (b \cos\varphi + c \sin\varphi)]^{1/2}} \right\} \\ &= A \cdot \left\{ \frac{1}{s} + \frac{D}{(s_2)^{1/2}} + \frac{E}{(s_3)^{1/2}} \right\} =: A \cdot U(s, \theta, \varphi) \end{aligned} \quad (3.26)$$

mit den Konstanten

$$A = \frac{z_1}{d}, \quad D = \frac{z_2}{z_1}, \quad E = \frac{z_3}{z_1}$$

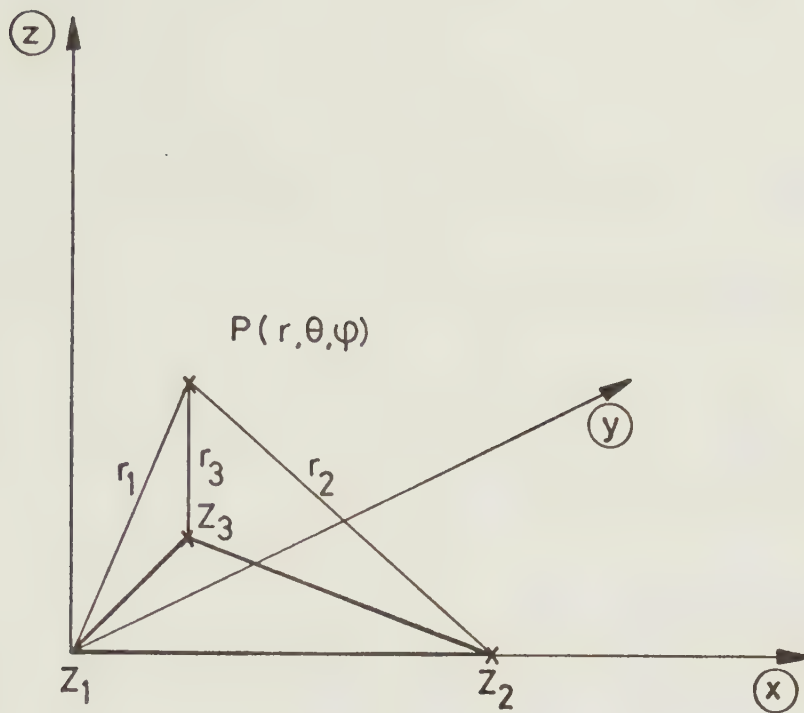
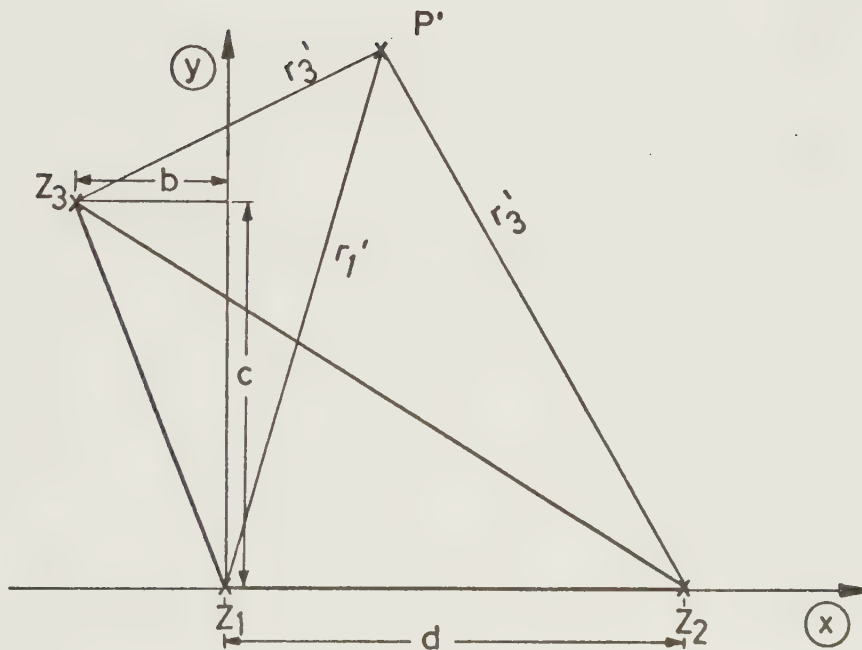


Abb. 1 Projektion auf die Molekülebene



Die gestrichenen Größen sind auf die Molekülebene projizierte Größen.

und den Abkürzungen

$$s_2 = \frac{r_2}{d}, \quad s_3 = \frac{r_3}{d} \quad (3.27)$$

Gleichung (3.26) ist gleichzeitig Definitionsgleichung für die Funktion $U(s, \theta, \varphi)$. Transformation der Operatoren liefert:

$$\underline{\nabla} = \frac{1}{d} \left(\frac{\partial}{\partial s}, \frac{1}{s} \frac{\partial}{\partial \theta}, \frac{1}{s \sin \theta} \frac{\partial}{\partial \varphi} \right) =: \frac{1}{d} \underline{\nabla}_s \quad (3.28)$$

$$\Delta = \frac{1}{d^2} \left\{ \frac{\partial^2}{\partial s^2} + \frac{2}{s} \frac{\partial}{\partial s} + \frac{1}{s^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial^2}{\partial \varphi^2} + \frac{1}{s^2} \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} + \frac{1}{s^2} \cot \theta \frac{\partial}{\partial \theta} \right\} =: \frac{1}{d^2} \Delta_s \quad (3.29)$$

Damit lautet die DGl. (3.19):

$$U \cdot \Delta_s \phi + 2 \underline{\nabla}_s \phi \cdot \underline{\nabla}_s U + B U^{3/2} \phi^{3/2} = 0 \quad (3.30)$$

$$\text{mit } B = -\alpha A^{1/2} d^2 = -\frac{8}{3\pi} [2Z_1 \left(\frac{d}{a_0}\right)^3]^{1/2}$$

Anwendung der Differential-Operatoren liefert dann eine nicht-lineare, partielle DGl. der Gestalt

$$\begin{aligned} f_1 \frac{\partial^2 \phi}{\partial s^2} + f_2 \frac{\partial \phi}{\partial s} + f_3 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \varphi^2} + f_4 \frac{\partial \phi}{\partial \varphi} + \\ f_5 \frac{\partial^2 \phi}{\partial \theta^2} + f_6 \frac{\partial \phi}{\partial \theta} + f_7 \cdot \phi^{3/2} = 0 \end{aligned} \quad (3.31)$$

mit den von (s, θ, φ) abhängigen Koeffizienten-Funktionen

$$f_1 = U \quad (3.32)$$

$$f_2 = 2 \frac{\partial U}{\partial s} + \frac{2}{s} U$$

$$f_3 = \frac{U}{s^2 \sin^2 \theta}$$

$$f_4 = \frac{2}{s^2 \sin^2 \theta} \frac{\partial U}{\partial \varphi}$$

$$f_5 = \frac{U}{s^2}$$

$$f_6 = \frac{2}{s^2} \frac{\partial U}{\partial \theta} + U \cdot \frac{\cot \theta}{s^2}$$

$$f_7 = B U^{3/2}$$

Die partiellen Ableitungen von U berechnen sich zu:

$$\frac{\partial U}{\partial s} = - \frac{1}{s^2} - \frac{D}{(s_2)^{3/2}} (s - \sin\theta \cos\varphi) \quad (3.33)$$

$$- \frac{E}{(s_3)^{3/2}} [s - \frac{\sin\theta}{d} (b \cos\varphi + c \sin\varphi)]$$

$$\frac{\partial U}{\partial \theta} = \frac{D}{(s_2)^{3/2}} s \cos\varphi \cos\theta + \frac{E}{(s_3)^{3/2}} s \cos\theta \left(\frac{b}{d} \cos\varphi + \frac{c}{d} \sin\varphi \right)$$

$$\frac{\partial U}{\partial \varphi} = - \frac{D}{(s_2)^{3/2}} s \sin\theta \sin\varphi - \frac{E}{(s_3)^{3/2}} s \sin\theta \left(\frac{b}{d} \sin\varphi - \frac{c}{d} \cos\varphi \right)$$

Um die Singularitäten in den Koeffizienten-Funktionen zu eliminieren, multipliziert man die gesamte DGL. (3.31) mit dem Faktor $(s_2 s_3)^{3/2} d s^2 \sin\theta$. Damit ist die endgültige, explizit ausgeschriebene Form der Funktionen $f_i(s, \theta, \varphi)$:

$$f_1 = d s s_2 s_3 \sin\theta [(s_2 s_3)^{1/2} + D s (s_3)^{1/2} + E s (s_2)^{1/2}]$$

$$f_2 = 2d s \sin\theta \{ D s_2 (s_3)^{3/2} + E s_3 (s_2)^{3/2} - D s (s_3)^{3/2} (s - \sin\theta \cos\varphi) - E s (s_2)^{3/2} (s - \sin\theta (\frac{b}{d} \cos\varphi + \frac{c}{d} \sin\varphi)) \}$$

(3.34)

$$f_3 = \frac{1}{s^2 \sin^2 \theta} \cdot f_1$$

$$f_4 = 2s [-D d \sin\varphi (s_3)^{3/2} - E (s_2)^{3/2} (b \sin\varphi - c \cos\varphi)]$$

$$f_5 = \frac{1}{s^2} \cdot f_1$$

$$f_6 = d \cos\theta \left\{ \frac{1}{s} (s_2 s_3)^{3/2} + D (s_3)^{3/2} [s_2 + 2s \cos\varphi \sin\theta] + 2E \sin\theta (s_2)^{3/2} [d s_3 + s (\frac{b}{d} \cos\varphi + \frac{c}{d} \sin\varphi)] \right\}$$

$$f_7 = B d \sin\theta s^{1/2} (s_2 s_3)^{3/4} \{ (s_2 s_3)^{1/2} + D s (s_3)^{1/2} + E s (s_2)^{1/2} \}^{3/2}$$

III.3 Numerische Lösung

Die DGl. (3.31) wird mit Hilfe eines von Southwell entwickelten Relaxations-Verfahrens [34] numerisch gelöst, das auch schon von Groß [15] erfolgreich zur Behandlung von 2-Zentren TF-Problemen benutzt wurde. In diesem Abschnitt wird zunächst das Relaxations-Verfahren zur Lösung einer DGl. vom Typ (3.31) allgemein diskutiert. Im ersten Schritt empfiehlt es sich, den von s , θ und φ aufgespannten Variablenraum auf einen Einheitswürfel zu transformieren. Die Transformation soll durch $x(s)$, $y(\varphi)$, $z(\theta)$ beschrieben werden. Dieser Würfel wird in ein äquidistantes Netz unterteilt. In der Relaxations-Prozedur werden dann die numerischen Werte der Lösungsfunktion ϕ auf den Netzknoten bestimmt. Dazu ersetzt man zunächst die partiellen Ableitungen in (3.31) durch Differenzenquotienten. Betrachtet man einen beliebigen Netzknoten ϕ_0 und seine 6 nächsten Nachbarknoten $\phi_1, \dots, \phi_6$ (siehe Abb. 2), so lauten die benötigten Differenzenquotienten:

$$\begin{aligned} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} &= \frac{\phi_1 + \phi_3 - 2\phi_0}{\Delta_x^2}, & \frac{\partial \phi}{\partial x} &= \frac{\phi_3 - \phi_1}{2\Delta_x} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} &= \frac{\phi_2 + \phi_4 - 2\phi_0}{\Delta_y^2}, & \frac{\partial \phi}{\partial y} &= \frac{\phi_4 - \phi_2}{2\Delta_y} \\ \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} &= \frac{\phi_5 + \phi_6 - 2\phi_0}{\Delta_z^2}, & \frac{\partial \phi}{\partial z} &= \frac{\phi_6 - \phi_5}{2\Delta_z} \end{aligned} \quad (3.35)$$

Setzt man diese in die DGl. (3.31) ein, so erhält man eine gewöhnliche Gleichung mit den 7 Unbekannten $\phi_0, \phi_1, \dots, \phi_6$. 6 dieser Funktionswerte - $\phi_1, \dots, \phi_6$ - werden festgehalten (d.h. man benutzt die Werte aus der letzten Iteration) und die Gleichung nach ϕ_0 aufgelöst. Diese Relax-Gleichung für ϕ_0 hat die Form:

$$G_1 + G_2 \cdot \phi_0 + F_7 (\phi_0)^{3/2} = 0 \quad (3.36)$$

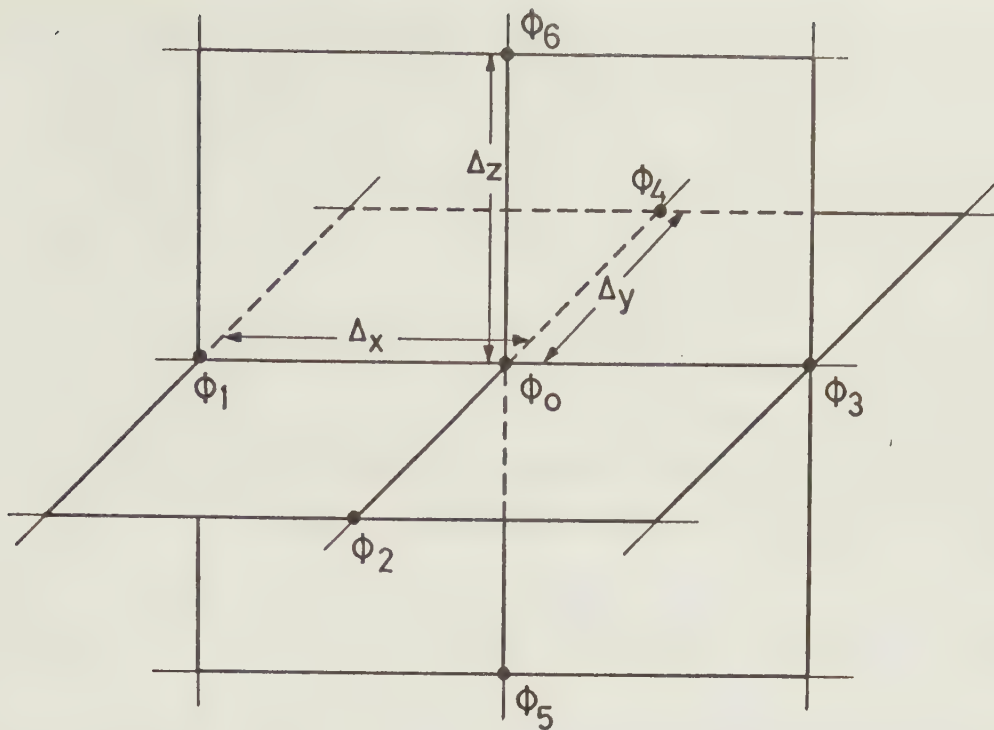


Abb. 2

wobei

$$G_1 = F_1 \frac{\phi_1 + \phi_3}{\Delta_x^2} + F_3 \frac{\phi_5 + \phi_6}{\Delta_z^2} + F_5 \frac{\phi_2 + \phi_4}{\Delta_y^2} + F_2 \frac{\phi_3 - \phi_1}{2\Delta_x} + F_4 \frac{\phi_6 - \phi_5}{2\Delta_z} + F_6 \frac{\phi_4 - \phi_2}{2\Delta_y} \quad (3.37)$$

$$G_2 = -\frac{2}{\Delta_x^2} F_1 - \frac{2}{\Delta_z^2} F_3 - \frac{2}{\Delta_y^2} F_5$$

Die Funktionen F_i sind die in das neue (x, y, z) Koordinatensystem transformierten Koeffizienten-Funktionen f_i . Gleichung (3.36) wird näherungsweise nach Newton-Raphson gelöst, d.h.

$$\phi_o^{(n+1)} = \phi_o^{(n)} - \frac{G_1 + G_2 \cdot \phi_o^{(n)} + F_7 [\phi_o^{(n)}]^{3/2}}{G_2 + \frac{3}{2} F_7 [\phi_o^{(n)}]^{1/2}}, \quad n=0, 1, \dots \quad (3.38)$$

Dieses Verfahren wird nacheinander für alle Netzkpunkte ange-

wandt. Die einzigen Randbedingungen, die benötigt werden, sind die Funktionswerte von ϕ auf den Würfelrändern, da für Randpunkte die Differenzen-Quotienten nicht bestimmt werden können. Natürlich wird durch die Relaxation des Punktes N der vorher relaxierte Nachbarpunkt (N-1) wieder verfälscht. Aber die Hoffnung ist, daß dieses Iterationsschema letztendlich konvergiert. Einen exakten Beweis dafür gibt es meines Wissens nach nicht.

Zur Genauigkeit des Verfahrens: Die Differenzen-Gleichung (3.36) kann - im Prinzip wenigstens - beliebig genau gelöst werden. Als Qualitäts-Kriterium wird die Größe

$$\delta_{\max} = \max \left| \frac{\phi^{(n)} - \phi^{(n-1)}}{\phi^{(n-1)}} \right|, \quad (3.39)$$

über alle Netzkpunkte genommen, benutzt. Dies sagt allerdings noch nichts über die Genauigkeit der Lösung der Differentialgleichung aus; die hängt von der Approximation durch die Differenzen-Quotienten (3.35) ab und damit von der Wahl des Netzes.

Im Anhang A wird zunächst die spezielle Wahl der Variablen-Transformationen $x(s)$, $y(\varphi)$, $z(\theta)$ diskutiert im Hinblick auf die Verarbeitung der Randbedingungen und eine optimale Verteilung der Netzkpunkte. Außerdem wird ein spezielles Verfahren zur Konvergenz-Beschleunigung angegeben, das die benötigte Rechenzeit erheblich reduziert. Als Anfangsnäherung wird eine 3-dimensionale Erweiterung des variable-screening-Modells von Eichler und Wille benutzt.

III.4 Analytische Approximation an die numerische Lösung; Darstellung der Ergebnisse

Das Relaxations-Programm ist für die beiden 3-Zentren Moleküle H_2O und SO_2 gerechnet worden. Diese Beispiele werden wegen ihrer physikalischen Bedeutung gewählt, obwohl die Anwendung der statistischen TF-Methode auf H_2O relativ problematisch ist. Die geometrischen Daten für diese Moleküle sind [35]:

$$\begin{aligned} \text{SO}_2: \quad \overline{\text{SO}} &= 2.7036 \text{ a.u.} \\ \angle \text{OSO} &= 2.0827 \text{ rad.} \\ \text{H}_2\text{O}: \quad \overline{\text{OH}} &= 1.8093 \text{ a.u.} \\ \angle \text{HOH} &= 1.8240 \text{ rad.} \end{aligned} \tag{3.70}$$

Als Parameter der Transformations-Gleichungen (3.40) werden benutzt:

$$\begin{aligned} \text{für SO}_2: \quad p &= 1.1 \\ g &= - 1.0033 \\ a &= - 0.212733 \cdot 10^{-3} \\ b &= 0.160492 \end{aligned} \tag{3.71}$$

$$\begin{aligned} \text{für H}_2\text{O}: \quad p &= 1.1 \\ g &= - 0.693147 \\ a &= - 0.11919 \cdot 10^{-2} \\ b &= 0.166644 \end{aligned} \tag{3.72}$$

Als Resultat erhält man die numerischen Werte der Abschirmfunktion auf den Netzknoten. Zur einfacheren und übersichtlicheren Darstellung ist eine analytische Approximation vorteilhaft. Dazu wird auf den verbesserten Latter-Ansatz von Groß nach Gleichung (3.13) zurückgegriffen. Die entsprechende 3-dimensionale Erweiterung dieses Ansatzes ist:

$$\tilde{V}_{\text{TF}} = \frac{Z_1}{r_1} \phi_1(r_1) + \frac{Z_2}{r_2} \phi_2(r_2) + \frac{Z_3}{r_3} \phi_3(r_3) \tag{3.73}$$

$$\text{mit } \phi_i(r_i) = [1 + a_1^{(i)} r_i + a_2^{(i)} r_i^{3/2} + a_3^{(i)} r_i^2 + a_4^{(i)} r_i^3]^{-1}$$

Diese analytische Approximation garantiert sowohl die Erfüllung der Randbedingungen, als auch die schon für den 1-dimensionalen Fall diskutierten (Kap. III.1) generellen Eigenschaften des TF-Potentials:

$$\begin{aligned} \tilde{V}_{TF} &\underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{r^4} \\ \tilde{V}_{TF} &\underset{r_i \rightarrow 0}{\sim} r_i^{-3/2} \end{aligned} \quad (3.74)$$

Außerdem gilt unabhängig von der Wahl der Parameter $a_k^{(i)}$ Ladungserhaltung, d.h.

$$\int \tilde{\rho}_{TF}(\underline{r}) d\tau = \frac{1}{4\pi} \int \Delta \tilde{V}_{TF} = Z_1 + Z_2 + Z_3 \quad (3.75)$$

Die unbekannten Koeffizienten $a_k^{(i)}$ werden durch einen "least-squares-fit" an die numerischen Werte aus dem Relax-Verfahren bestimmt, d.h. man minimiert die Größe

$$G(a_k^{(i)}) = \sum_j (\tilde{V}_j - V_j)^2, \quad (3.76)$$

wobei über alle Netzkpunkte summiert wird. Zur Minimierung wird eine von Rechenberg [19] entwickelte Evolutionsstrategie benutzt, die sehr schnell konvergiert (≈ 400 Iterationen). Die Ergebnisse für die Parameter sind in der Tabelle 1 für die beiden Moleküle H_2O , SO_2 aufgelistet.

		a_1	a_2	a_3	a_4
SO_2 :	S	4.2293	-2.5832	3.4973	0.32601
	O	3.2519	-1.3568	1.7819	0.26907
H_2O :	O	3.2328	-1.6884	2.3231	0.0408
	H	1.8086	-0.34338	0.44233	0.13880

Tab. 1

Parallel dazu wurde von Groß [1,36] eine vom Relaxations-Verfahren unabhängige Methode zur Lösung der DGl. benutzt. Er geht direkt vom analytischen Ansatz (3.73) aus und minimiert nach der gleichen Methode den Überlapp

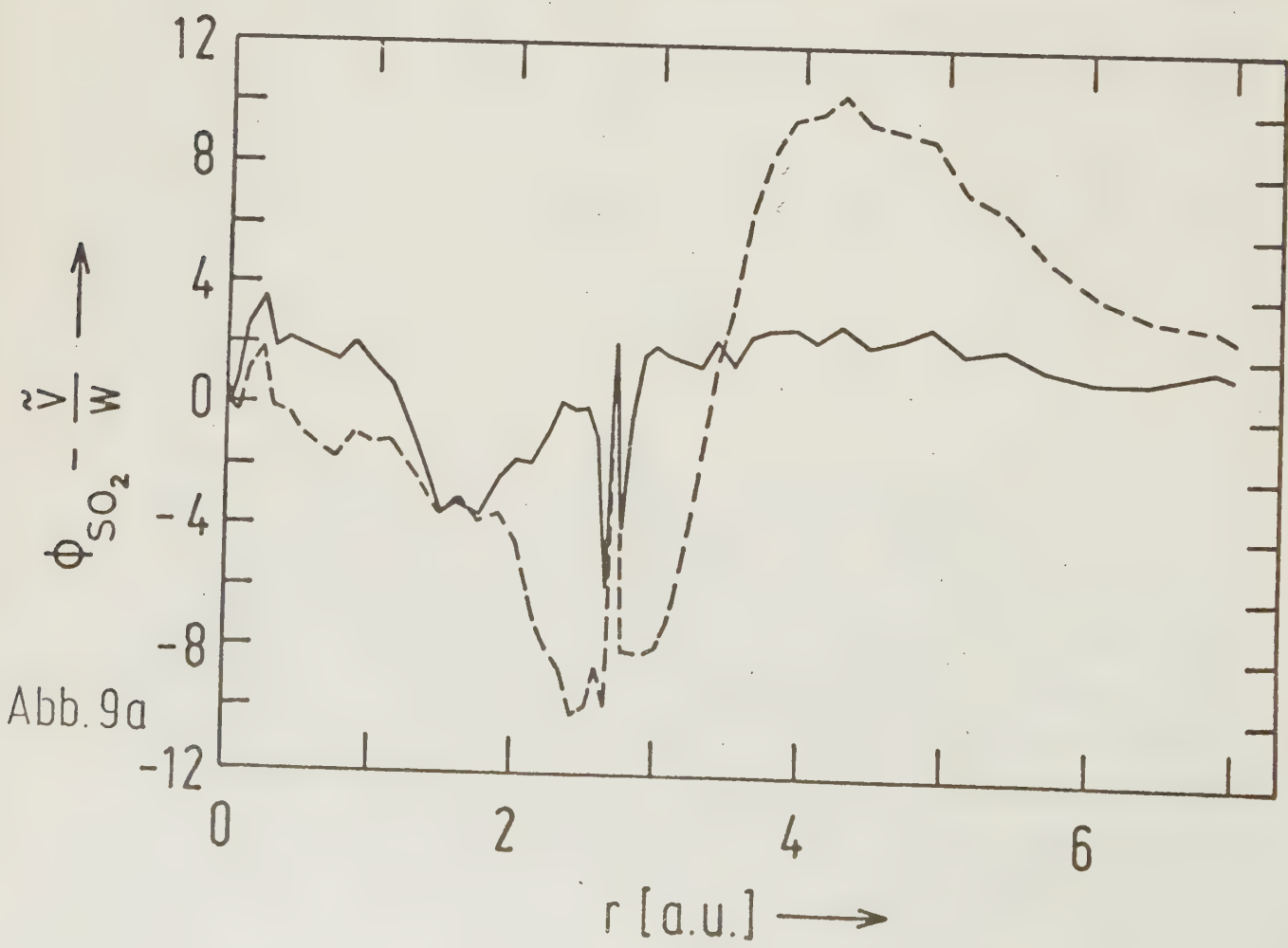
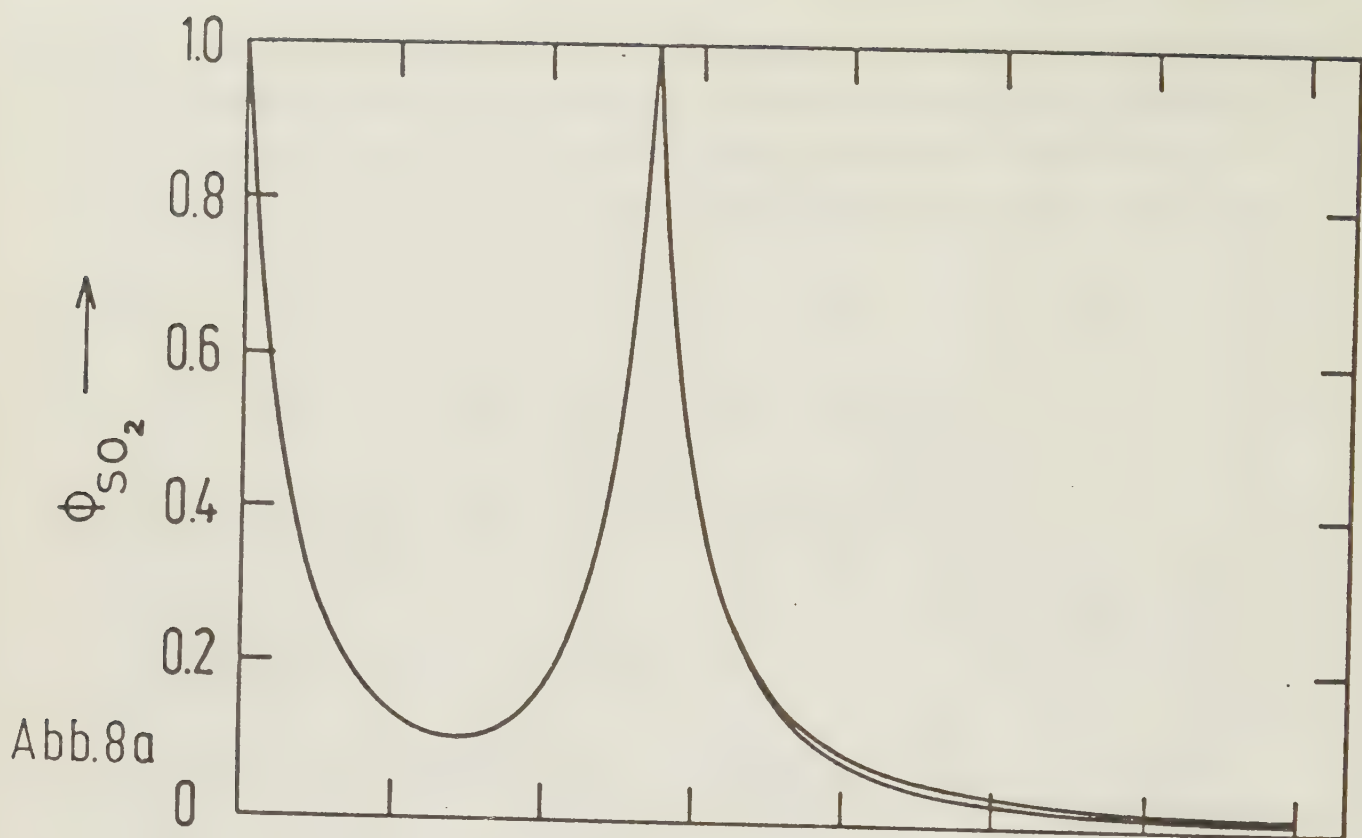
$$F(a_k^{(i)}) = \int |\Delta \hat{V}(a_k^{(i)}) - \alpha \hat{V}(a_k^{(i)})|^{3/2} d\tau \quad (3.77)$$

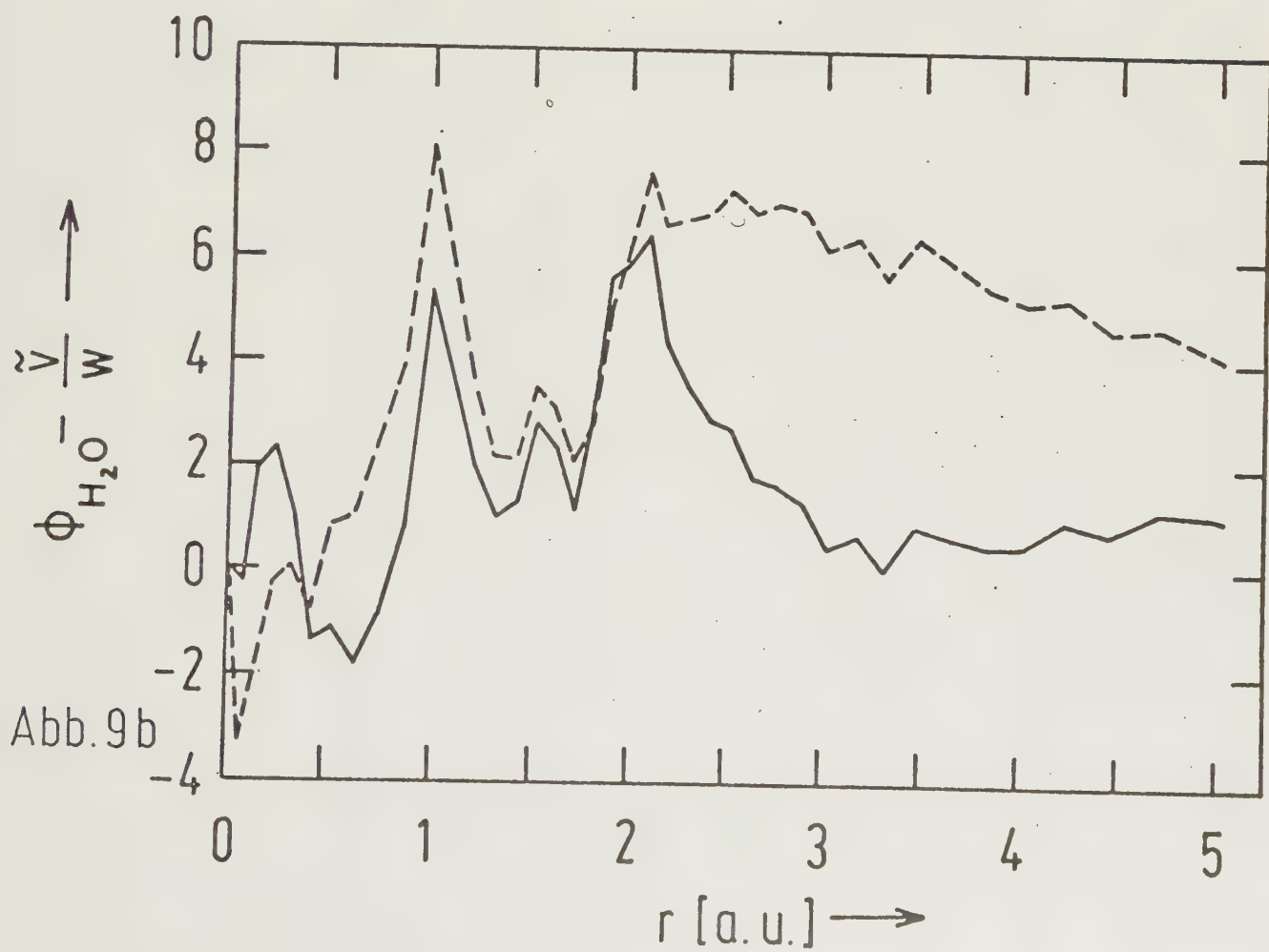
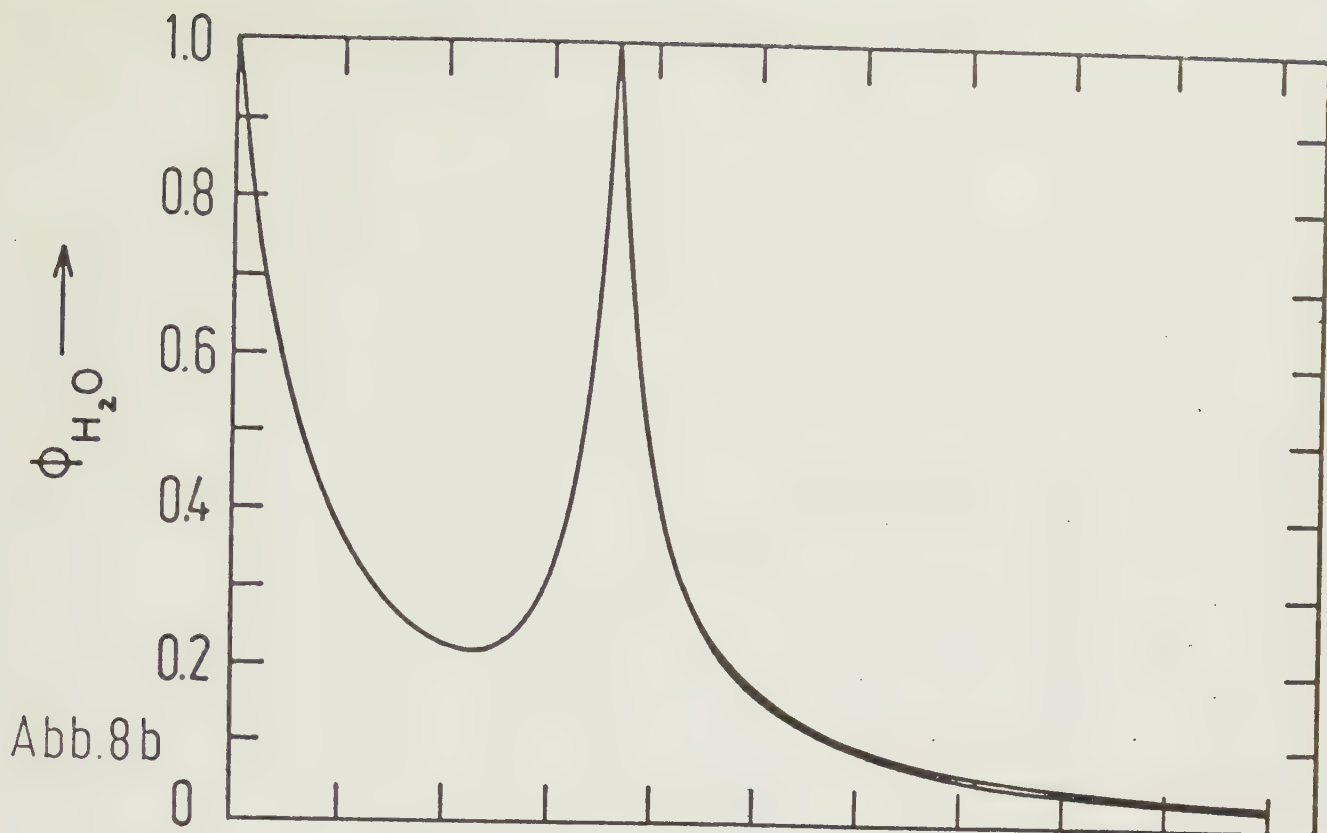
Der zeitliche Aufwand ist für beide Methoden ungefähr gleich groß. Die Abbildungen 8a und 8b zeigen zunächst einen Vergleich der numerischen Lösung (durchgezogene Linie) mit den beiden analytischen Approximationen (3.76), (3.77) (gepunktet) entlang der $\overline{SO}$ - bzw. $\overline{OH}$ -Achse. Ein Unterschied zwischen den beiden Näherungen ist nicht zu erkennen. Im Diagramm 9a, 9b ist die Differenz zwischen den Approximationen (durchgezogene Linie: (3.77), gestrichelt (3.76)) und der numerischen Lösung ($\phi - \frac{\hat{V}}{W}$) vergrößert aufgetragen: der Fehler ist kleiner als 10^{-2} .

Die folgenden Abbildungen 10-12 sollen einen Überblick über das Verhalten der Abschirmfunktion ϕ geben ((a) bezieht sich auf SO_2 , (b) auf H_2O). Zum Vergleich ist jeweils noch eine Abschirmfunktion ψ aufgetragen (gestrichelt), die man durch eine direkte Überlagerung von 3 atomaren TF-Potentialen erhält:

$$\psi(r) = (V_1 + V_2 + V_3)/W \quad \text{mit } V_i = \frac{Z_i}{r_i} \phi_i^{\text{atom}}(r_i) \quad (3.78)$$

Da auch ψ alle Randbedingungen erfüllt, stimmt sie mit der Lösung ϕ in Kernnähe und im asymptotischen Bereich gut überein. Daß ψ dennoch keine adäquate Lösung der 3-dimensionalen TF-Gleichung ist, geht aus den relativ großen Differenzen in den übrigen Bereichen hervor. Abb. 10 zeigt einen Vergleich der beiden Abschirmfunktionen entlang der Geraden durch die beiden Kerne $\overline{SO}$ bzw. $\overline{OH}$; in Abbildung 11 und 12 sind die Abschirmfunktionen entlang zweier Kreise um den Ursprung in der Molekülebene aufgetragen. Die Radien sind $r = d$ (Abb. 11), $r = 2.9$ (Abb. 12a) und $r = 1.95$ (Abb. 12b).





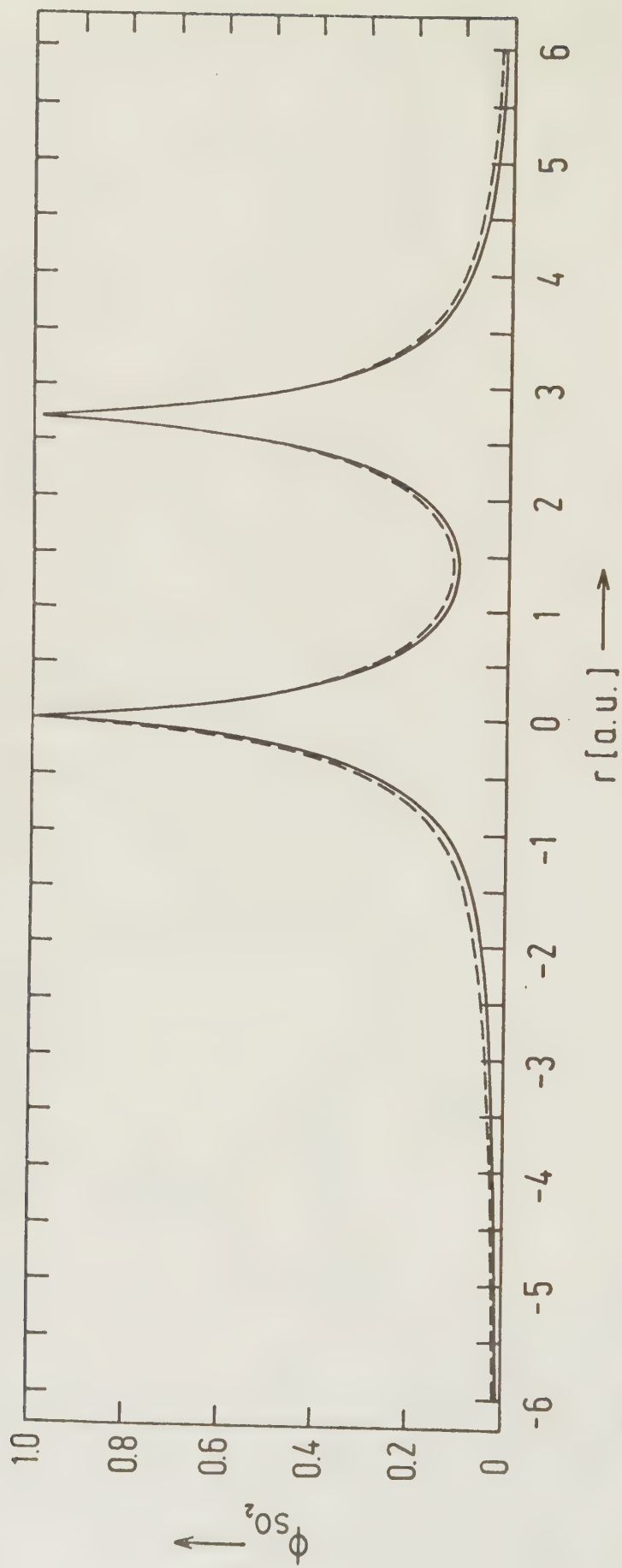


Abb. 10a

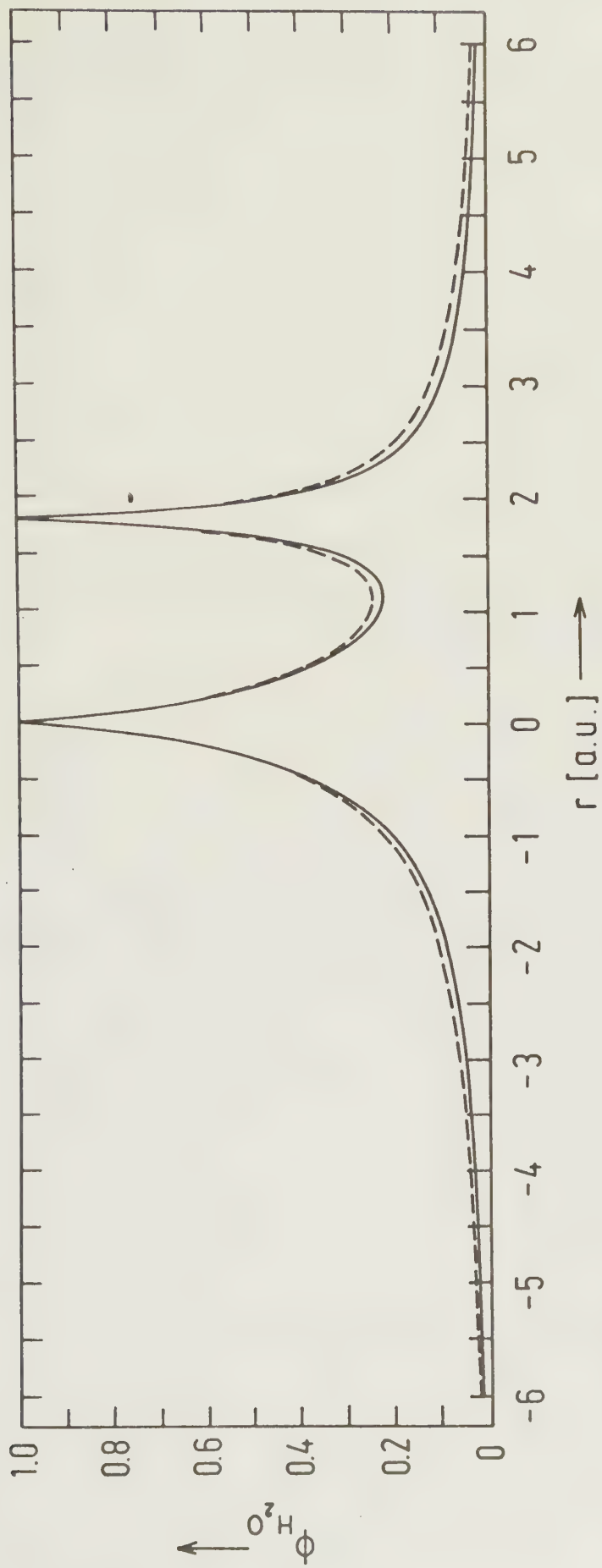


Abb. 10 b

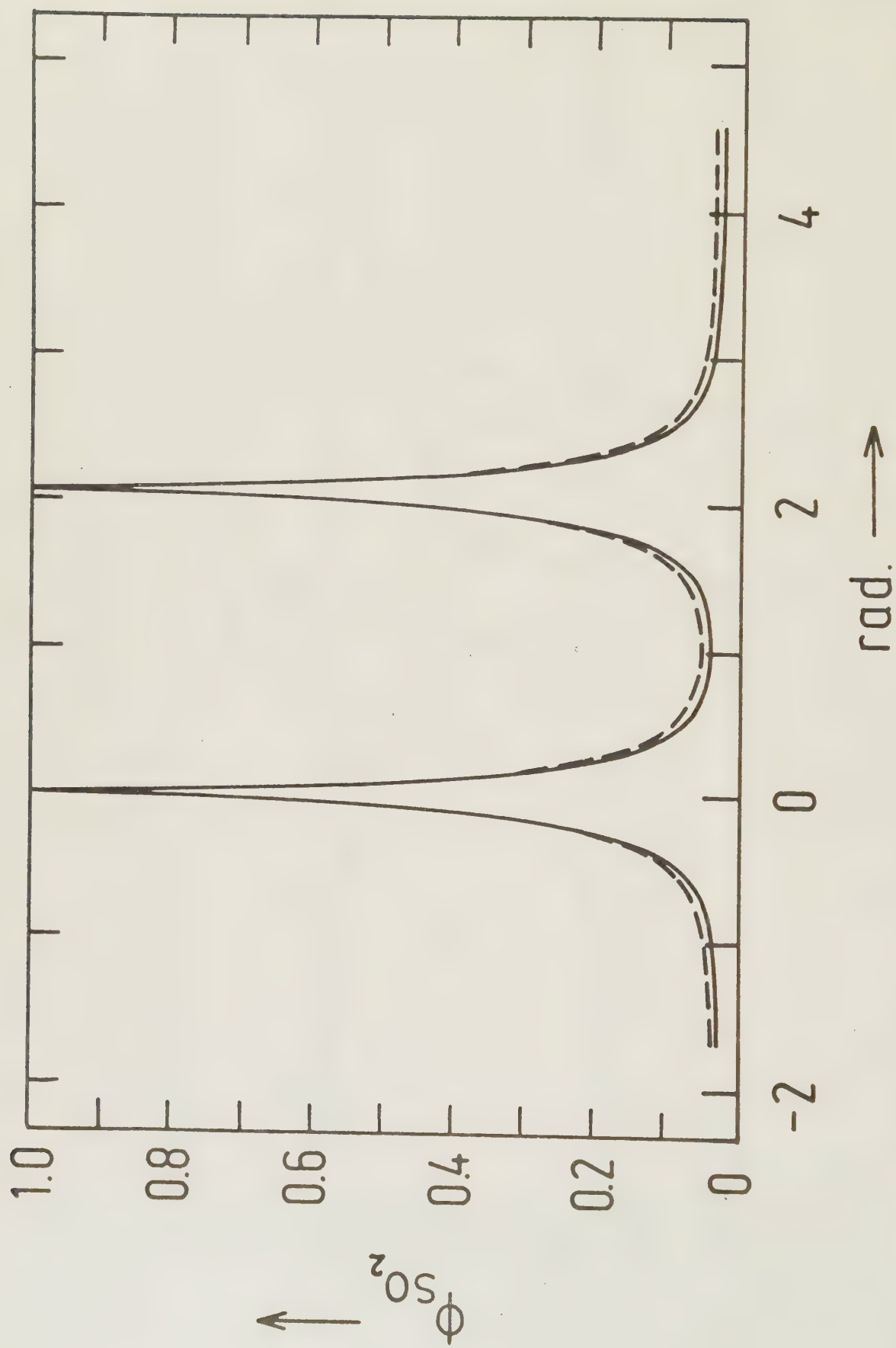


Abb. 11a

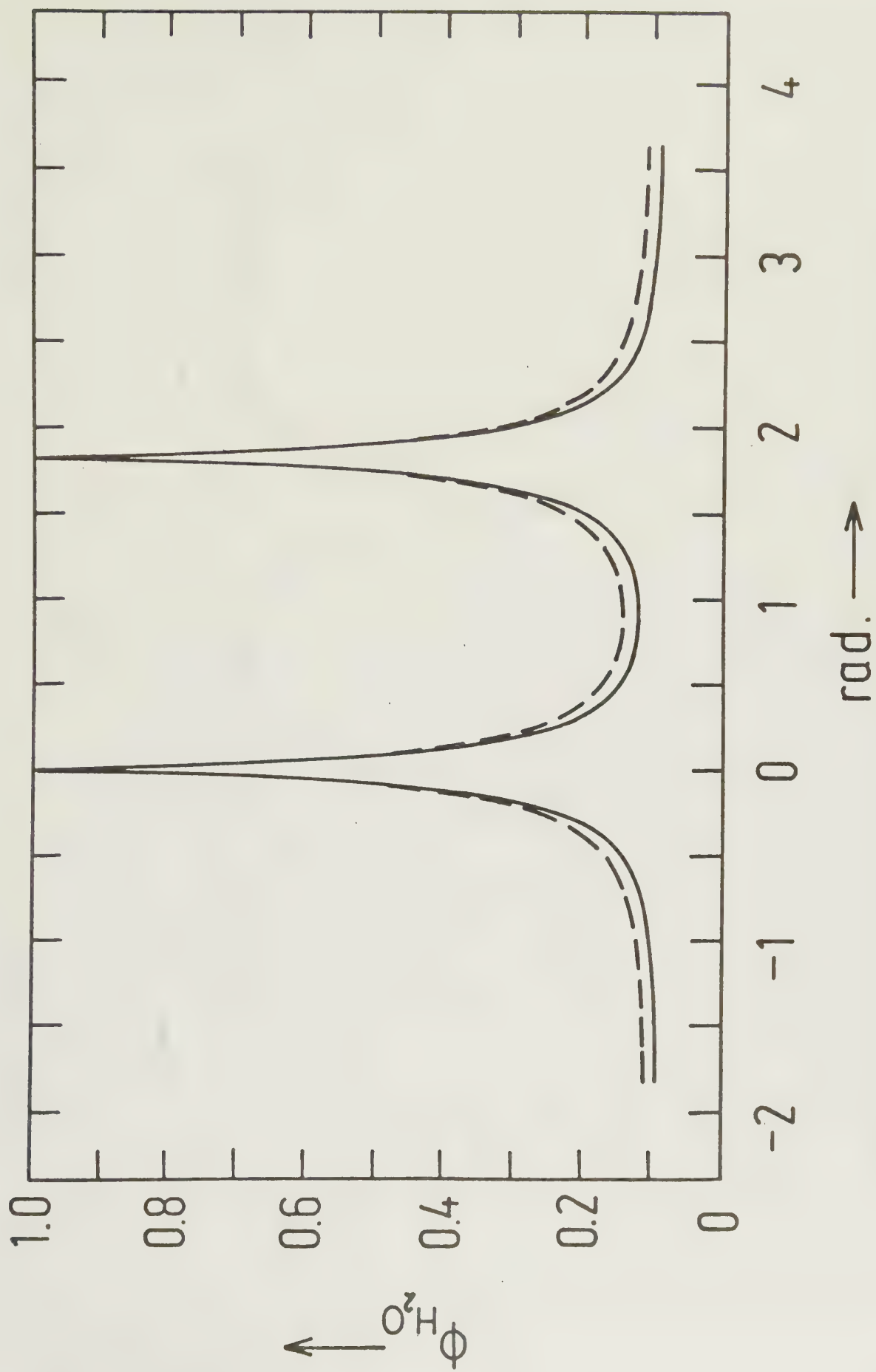


Abb. 11b

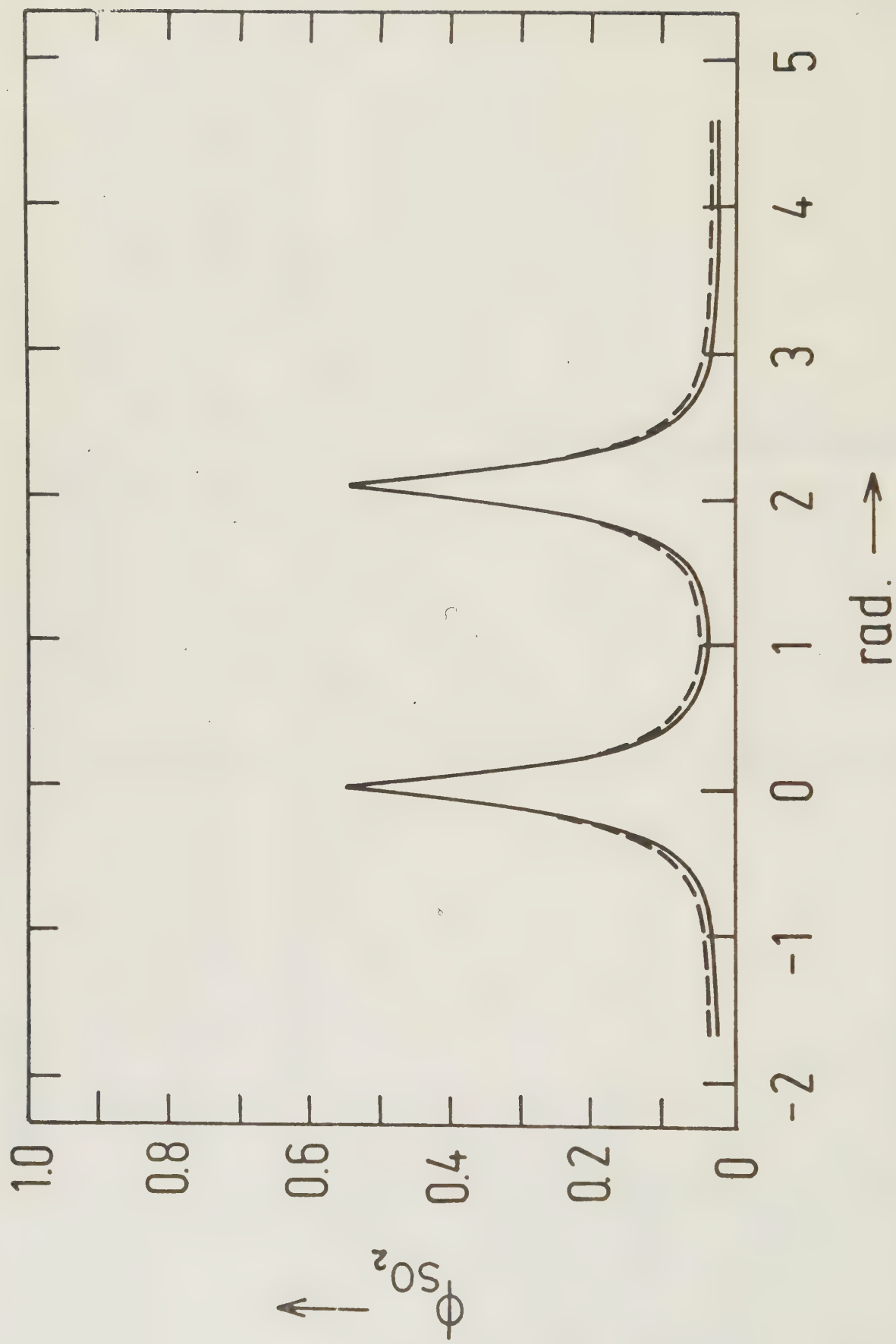


Abb. 12a

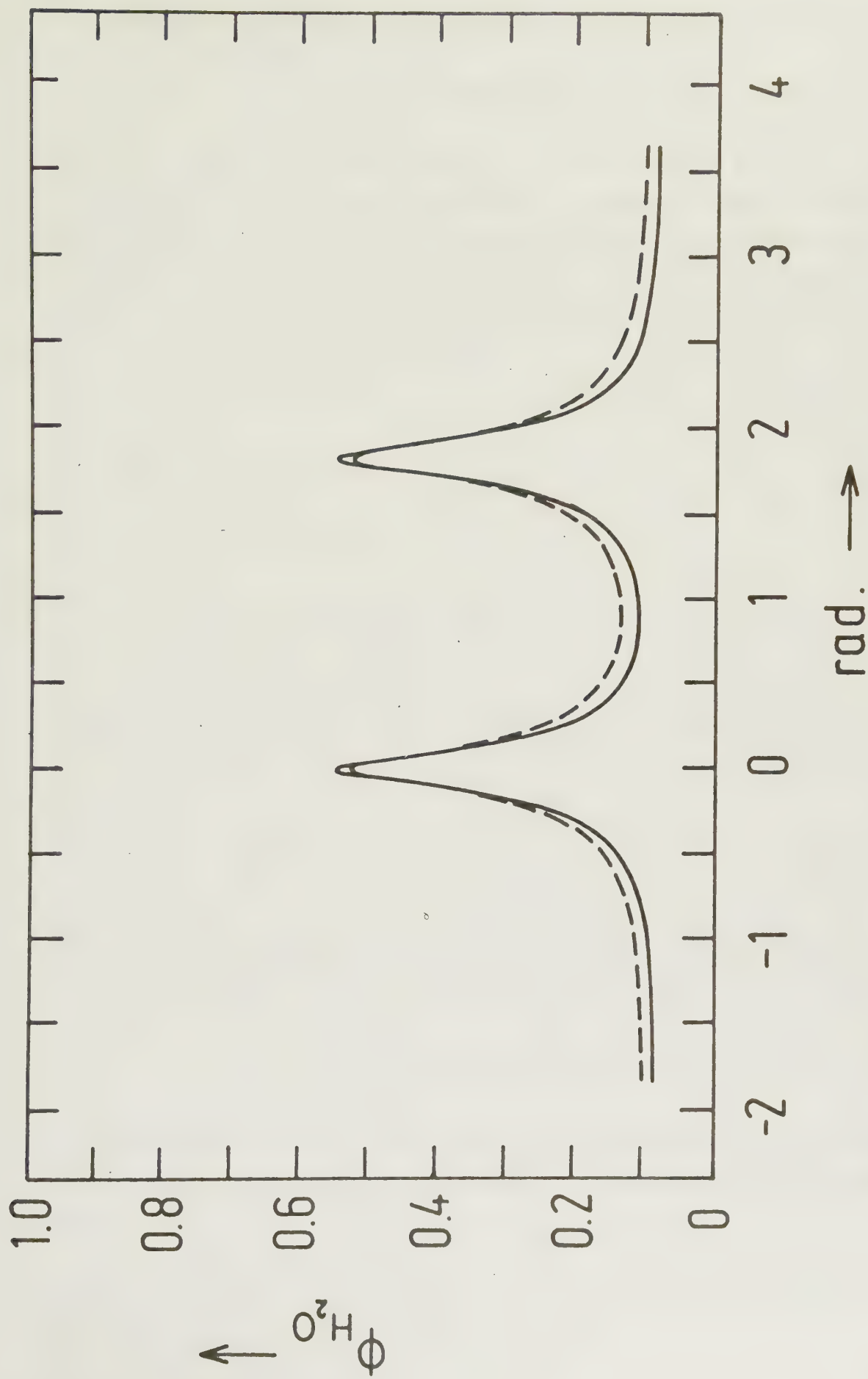


Abb. 12 b

IV. Lösung der TFDW-Gleichung für 3-Zentren Moleküle

IV.1 Lösung der atomaren TFDW-Gleichung

Die beiden schwerwiegendsten "physikalischen Mängel" der TF-Theorie sind, wie bereits im vorigen Kapitel ausführlich diskutiert, ein falsches Verhalten der TF-Dichte in Kernnähe und im asymptotischen Bereich. Erst die zusätzliche Berücksichtigung des Austausch-Terms und der Weizsäcker-Korrektur beheben diese Mängel.

Ausgangspunkt ist die im II. Kapitel abgeleitete TFDW-Gleichung für die Dichte ρ :

$$\frac{5}{3} c_1 \rho^{2/3} - \frac{4}{3} c_2 \rho^{1/3} + W + V_e + V_o + c_3 \left[\left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\Delta \rho}{\rho} \right] = 0$$

mit c_i nach (2.14) (4.1)

Die folgenden Betrachtungen gelten zunächst für das einfachste System: 1 Atom im Ursprung (ausführliche Diskussion [1]). Aus der TFDW-Gleichung (4.1) kann man direkt das asymptotische Verhalten der Dichte bestimmen. Macht man für ρ die einfache Substitution $\chi^2 = \rho$, so folgt

$$\left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 = \frac{4 (\nabla \chi)^2}{\chi^2} \quad \text{und} \quad (4.2)$$
$$\Delta \rho = 2 (\nabla \chi)^2 + 2 \chi \Delta \chi$$

Setzt man diese Ausdrücke in (4.1) ein und berücksichtigt, daß W , V_e , χ asymptotisch verschwinden, so reduziert sich (4.1) zu:

$$V_o = \frac{4c_3}{\chi} \Delta \chi \quad (4.3)$$

Unter der physikalisch sinnvollen Voraussetzung von Kugelsymmetrie wird daraus die DGl.

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} + \frac{2}{r} \frac{d}{dr} \right) \chi = \frac{V_o}{4c_3} \chi \quad (4.4)$$

mit der Lösung

$$\chi = A \frac{1}{r} e^{-\sqrt{V_o/4c_3} \cdot r} \quad (4.5)$$

Daraus ergibt sich für die Dichte das erwartete, exponentiell abfallende, asymptotische Verhalten

$$\rho \underset{r \rightarrow \infty}{\sim} \frac{1}{r^2} e^{-\sqrt{V_0/c_3} \cdot r} \quad (4.6)$$

Betrachtet man den Grenzfall $r \rightarrow 0$, so kann man zeigen, daß die Forderung nach einer endlichen Dichte in Zentrumsnähe nicht im Widerspruch zur TFDW-Gleichung (4.1) steht. Damit ist die störende TF-Singularität an dieser Stelle aufgehoben. Führt man wieder eine Abschirmfunktion ϕ ein analog (3.2), so entspricht diese Forderung

$$\phi'' \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r \quad (4.7)$$

Zusätzlich gelten die TF-Randbedingungen für ϕ :

$$\phi(r \rightarrow \infty) = 0 \quad (4.8)$$

$$\phi(0) = 1 \quad (4.9)$$

Jede Näherungslösung von (4.1) sollte die Bedingungen (4.6-4.9) erfüllen. Eine direkte numerische Lösung der TFDW-Gleichung mit einem Relaxations-Verfahren analog der TF-Gleichung ist nicht möglich, da in der DGl. Ableitungen 4. Ordnung von ϕ enthalten sind. Bei einer Differenzen-Approximation würde man zu viele Rand-Informationen benötigen. Deshalb gehen Groß und Dreizler [1] direkt von einer analytischen Darstellung aus und minimieren das Energiefunktional. Sie benutzen dabei für die Abschirmfunktion den Ansatz

$$\phi = \frac{1 + ar}{1 + br + cr^2 + dr^2 e^{\alpha r}} \quad (4.10)$$

Die Forderungen (4.8) und (4.9) sind erfüllt; Bedingung (4.7) führt zu einer einschränkenden Relation für die Koeffizienten:

$$d = b(b-a) - c \quad (4.11)$$

und die Beziehung (4.6) liefert eine Bestimmungsgleichung für V_0 :

$$V_0 = c_3 \alpha^2 \quad (4.12)$$

IV.2 TFDW-Gleichung für 3-Zentren Moleküle

Erweitert man das Konzept auf 3 Dimensionen, so ändert sich an der Form der Randbedingungen (4.6) und (4.8), die die Asymptotik betreffen, nichts. Die Forderungen (4.7) und (4.9) werden auf alle 3 Zentren angewandt, d.h.

$$\phi'' \quad \widetilde{r_i \rightarrow 0} \quad r \quad (4.13)$$

$$\phi(r_i = 0) = 1, \quad i=1,2,3 \quad (4.14)$$

Zur Lösung der DGl. für ein 3-Zentren Molekül geht man von einem entsprechenden analytischen Ansatz für die 3-Zentren Abschirmfunktion aus. Die unbekannten Koeffizienten werden durch Minimierung des Überlapp-Integrals

$$I = \iiint \left\{ \frac{5}{3} c_1 \rho^{2/3} - \frac{4}{3} c_2 \rho^{1/3} + W + V_e + V_o + c_3 \left[\left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\Delta \rho}{\rho} \right] \right\}^2 d\tau \quad (4.15)$$

bestimmt. ρ steht hier und im folgenden nicht für die exakte TFDW-Dichte, sondern für die durch die unbekannten Koeffizienten definierte Näherungslösung.

Das Potential V der gesamten Ladungsverteilung des Moleküls, das sich aus dem Kernpotential W und dem elektronischen Potential V_e zusammensetzt, wird wieder aus einer Überlagerung von 3 um die jeweiligen Zentren kugelsymmetrischen Teilpotentialen gebildet:

$$\begin{aligned} V &= \frac{Z_1}{r_1} \phi_1(r_1) + \frac{Z_2}{r_2} \phi_2(r_2) + \frac{Z_3}{r_3} \phi_3(r_3) \\ &= \left(\frac{Z_1}{r_1} + \frac{Z_2}{r_2} + \frac{Z_3}{r_3} \right) \cdot \phi \end{aligned} \quad (4.16)$$

Für die Abschirmfunktionen $\phi_i(r_i)$ wird der Ansatz (4.10) übernommen mit allerdings neu zu bestimmenden Parametern:

$$\phi_i(r_i) = \frac{1 + a_i r_i}{1 + b_i r_i + c_i r_i^2 + d_i r_i^2 e^{\alpha_i r_i}} \quad (4.17)$$

Randbedingung (4.13) führt wieder zu den Einschränkungen

$$d_i = b_i(b_i - a_i) - c_i$$

Um den Überlapp (4.15) für diesen Ansatz zu ermitteln, müssen zunächst die Größen ρ , $\nabla\rho$, $\Delta\rho$ als Funktion von $\phi_i(r_i)$ - und damit der Parameter a_i , b_i , c_i , α_i - berechnet werden.

Für die Dichte ρ folgt aus der Poisson-Gleichung:

$$\begin{aligned} \rho &= \frac{1}{4\pi} \Delta V_e = \frac{1}{4\pi} \Delta(V-W) \\ &= \frac{1}{4\pi} \Delta \left\{ \sum_{i=1}^3 \left(\frac{z_i}{r_i} \phi_i(r_i) - \frac{z_i}{r_i} \right) \right\} \end{aligned} \quad (4.18)$$

Wendet man den Laplace-Operator auf jedes Zentrum einzeln an und benutzt Kugelkoordinaten $(r_i, \theta_i, \varphi_i)$ bzgl. des jeweiligen Zentrums, so ergibt sich:

$$\rho = \frac{1}{4\pi} \sum_i z_i \frac{\phi_i''(r_i)}{r_i} \quad \text{mit} \quad \phi_i'' = \frac{d^2 \phi_i(r_i)}{dr_i^2} \quad (4.19)$$

Ganz analog berechnet sich $\Delta\rho$ zu

$$\Delta\rho = \frac{1}{4\pi} \sum_i z_i \frac{\phi_i^{(4)}(r_i)}{r_i}, \quad (4.20)$$

wobei $\phi_i^{(4)}$ für die 4. Ableitung von ϕ_i nach r_i steht.

Die Funktion $(\nabla\rho)^2$ läßt sich leider nicht als eine entsprechende Superposition darstellen. Man muß den Gradienten-Operator explizit anwenden und in Koordinaten (r_1, r_2, r_3) umrechnen, von denen ρ nach (4.19) abhängt. In Kugelkoordinaten gilt:

$$\nabla = \left(\frac{\partial}{\partial r}, \frac{1}{r \sin\theta} \frac{\partial}{\partial \varphi}, \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial \theta} \right) \quad (4.21)$$

Nach der Transformation der Differentiale $\frac{\partial}{\partial r}$, $\frac{\partial}{\partial \varphi}$, $\frac{\partial}{\partial \theta}$ in das neue Koordinaten-System (r_1, r_2, r_3) folgt:

$$\begin{aligned}
 (\nabla \rho)^2 = & (r_{1r} \rho_1 + r_{2r} \rho_2 + r_{3r} \rho_3)^2 + \\
 & \frac{1}{r^2 \sin^2 \theta} (r_{1\varphi} \rho_1 + r_{2\varphi} \rho_2 + r_{3\varphi} \rho_3)^2 + \\
 & \frac{1}{r^2} (r_{1\theta} \rho_1 + r_{2\theta} \rho_2 + r_{3\theta} \rho_3)^2
 \end{aligned} \quad (4.22)$$

mit den Abkürzungen

$$r_{ir} = \frac{\partial r_i}{\partial r}, \quad r_{i\varphi} = \frac{\partial r_i}{\partial \varphi}, \quad r_{i\theta} = \frac{\partial r_i}{\partial \theta} \quad \text{und} \quad \rho_i = \frac{\partial \rho}{\partial r_i},$$

die sich im einzelnen aus den Gleichungen (3.23, 3.24, 3.25 und 4.19) herleiten lassen:

$$r_{1r} = 1, \quad r_{1\theta} = r_{1\varphi} = 0 \quad (4.23)$$

$$r_{2r} = \frac{1}{r_2} [r - d \sin \theta \cos \varphi]$$

$$r_{2\theta} = \frac{1}{r_2} [-dr \cos \theta \cos \varphi]$$

$$r_{2\varphi} = \frac{1}{r_2} [dr \sin \theta \sin \varphi]$$

$$r_{3r} = \frac{1}{r_3} [r - \sin \theta (b \cos \varphi + c \sin \varphi)]$$

$$r_{3\theta} = \frac{1}{r_3} [-r \cos \theta (b \cos \varphi + c \sin \varphi)]$$

$$r_{3\varphi} = \frac{1}{r_3} [r \sin \theta (b \sin \varphi - c \cos \varphi)]$$

und

$$\rho_i = \frac{z_i}{4\pi} \left(\frac{\phi_i^{(3)}(r_i)}{r_i} - \frac{\phi_i^{(2)}(r_i)}{r_i^2} \right)$$

Multipliziert man die Quadrate in (4.22) aus und vereinfacht die trigonometrischen Ausdrücke, so resultiert:

$$\begin{aligned}
 (\nabla \rho)^2 = & \rho_1^2 + \rho_2^2 + \rho_3^2 + 2 r_{2r} (\rho_1 \rho_2) + 2 r_{3r} (\rho_1 \rho_3) \\
 & + \frac{2}{r_2 r_3} \{ r^2 + bd - r \sin \theta [(b+d) \cos \varphi + c \sin \varphi] \} \cdot (\rho_2 \rho_3)
 \end{aligned}$$

Damit läßt sich der Integrand des Überlapp-Integrals (4.15) berechnen. Die einzige noch unbestimmte Größe ist der Parameter V_0 , der analog der Vorschrift (4.12) ermittelt wird:

$$V_0 = c_3 \alpha_{u.a.}^2,$$

wobei der "united-atom"-Koeffizient $\alpha_{u.a.}$ aus der Lösung der 1-Zentren TFDW-Gleichung für $Z = Z_1 + Z_2 + Z_3$ benutzt wird.

Im Anhang B wird zunächst die Berechnung des Integrals (4.15) mit Hilfe eines 3-dimensionalen Gauss-Verfahrens diskutiert. Die Optimierung der freien Parameter des Ansatzes (4.17) für die Abschirmfunktion wird mit einer von Rechenberg [19] entwickelten Evolutionsstrategie erreicht. Außerdem werden damit zusammenhängende spezielle numerische Probleme beschrieben wie z.B. geeignete Wahl von Parameter-Kombinationen, Netzgröße etc.

Ergebnisse: (IV.3.; siehe auch Anhang B)

Die TFDW-Rechnungen sind wieder für die beiden Moleküle SO_2 und H_2O durchgeführt worden; in der Tabelle 2 sind die entsprechenden optimierten Parameterwerte aufgelistet. Die Resultate entsprechen einem Netz der Größe $(8 \times 4 \times 4)$ in den Koordinaten (r, θ, φ) . Kontrollrechnungen in einem $(16 \times 8 \times 8)$ Netz bestätigen die Resultate. Die Rechenzeit beträgt ca. 200-250 sec. bei ungefähr 500 Iterationen.

	SO_2		H_2O	
	S	O	O	H
a	79.6587	40.493	86.4304	87.1197
b	83.117	43.231	89.26065	88.9418
c	150.967	67.996	152.31934	108.518
d	1.06765	1.0477	1.16461	1.3346

Tab. 2

Die Abbildungen 16-19 zeigen einen Vergleich der beiden Abschirmfunktionen aus dem TF- und dem TFDW-Modell ((a) für SO_2 , (b) für H_2O). Abb. 16 illustriert das Verhalten der Funktionen entlang der $\overline{\text{SO}}$ -Achse, die Abb. 17-19 vergleichen

die Abschirmfunktionen entlang von Kreisen in der Molekülebene mit den Radien $R_{17} = d = \overline{SO}$ bzw. $\overline{OH}$ (Abb. 17), $R_{18a} = 2.9$, $R_{18b} = 1.95$, $R_{19a} = 3.3$ und $R_{19b} = 2.2$.

Man erkennt deutlich, daß die TFDW-Lösung wesentlich schneller abfällt. Das liegt, wie bereits diskutiert, daran, daß das TFDW-Modell die korrekte exponentielle Asymptotik der Abschirmfunktion beschreibt.

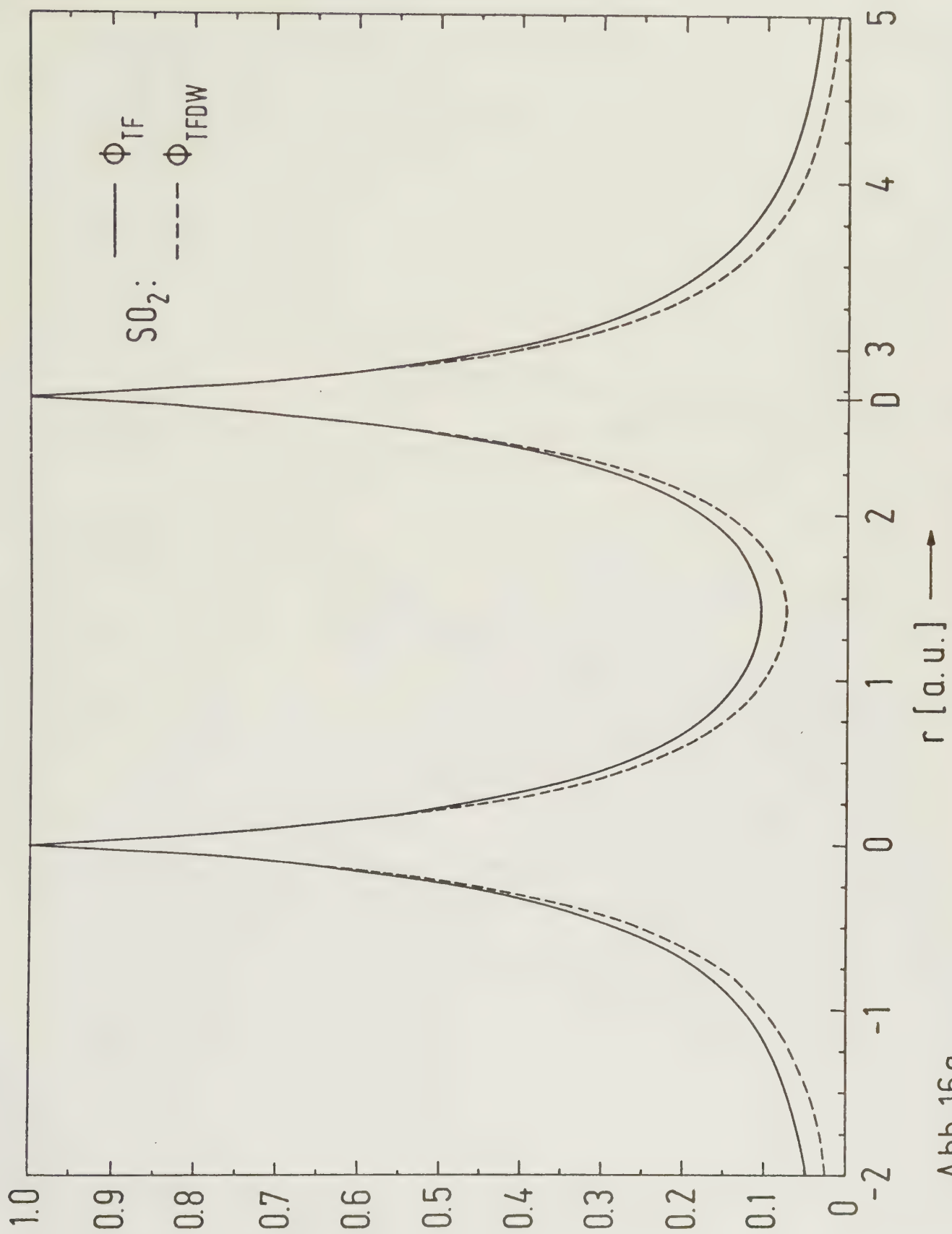


Abb. 16a

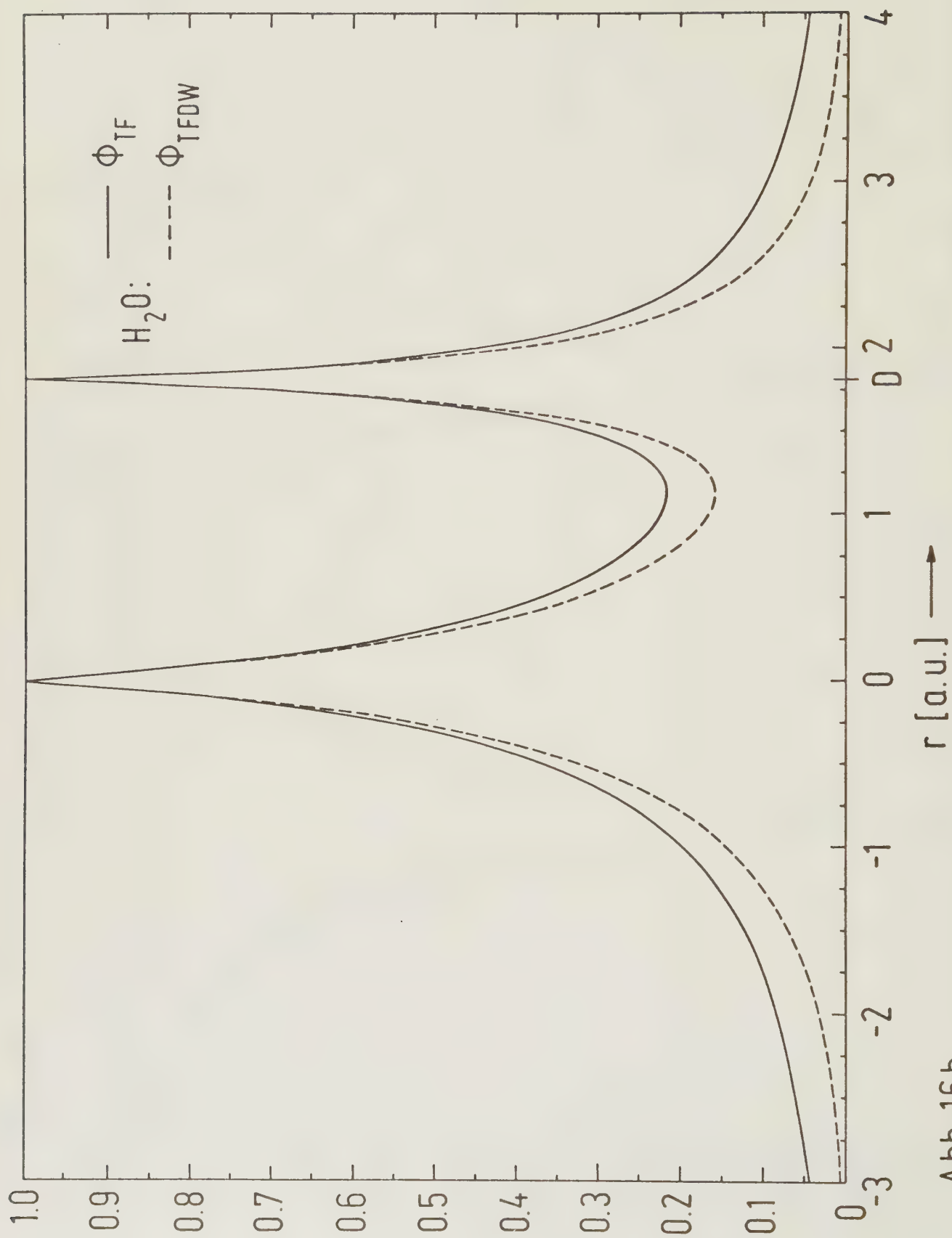


Abb. 16b

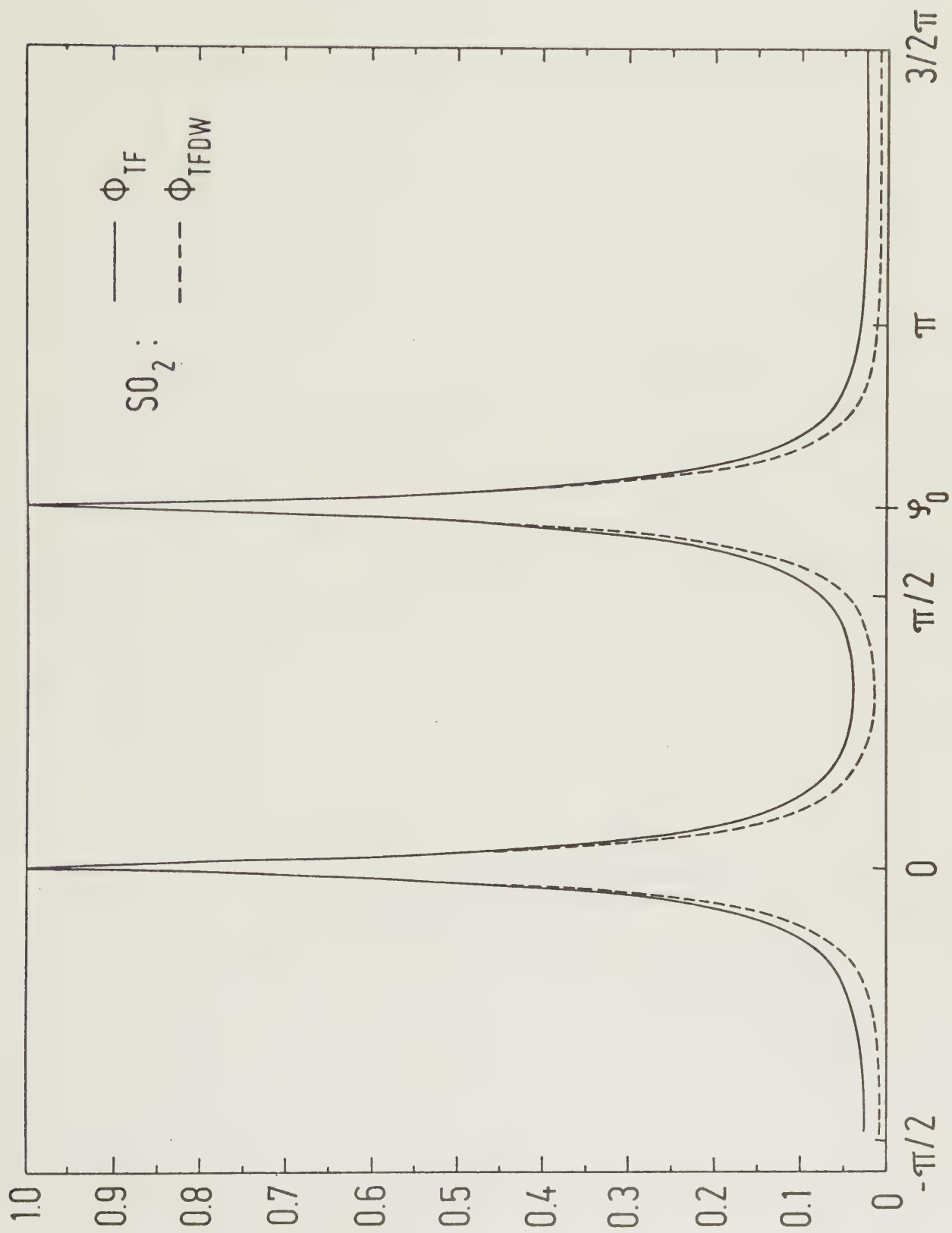


Abb. 17a

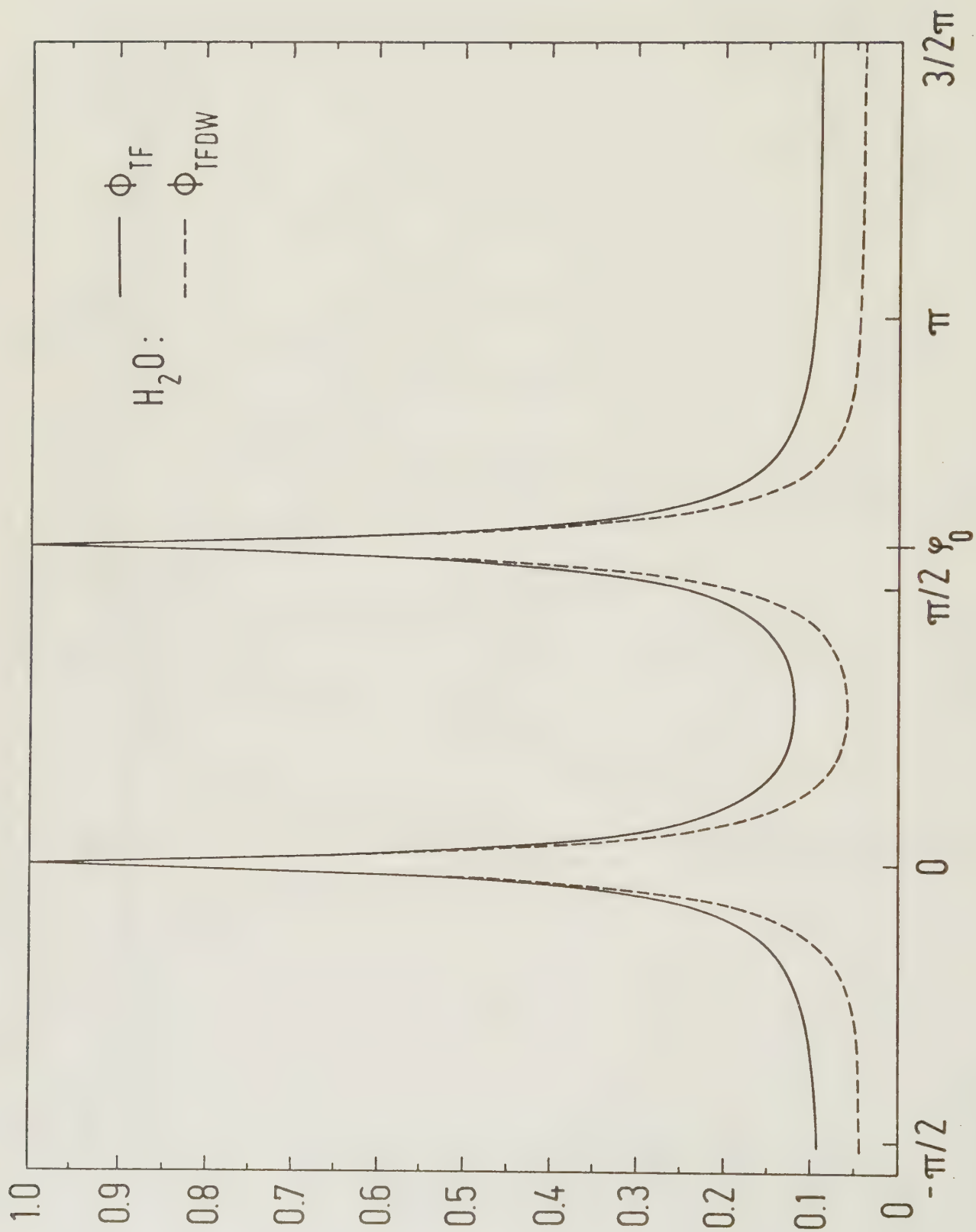


Abb. 17 b

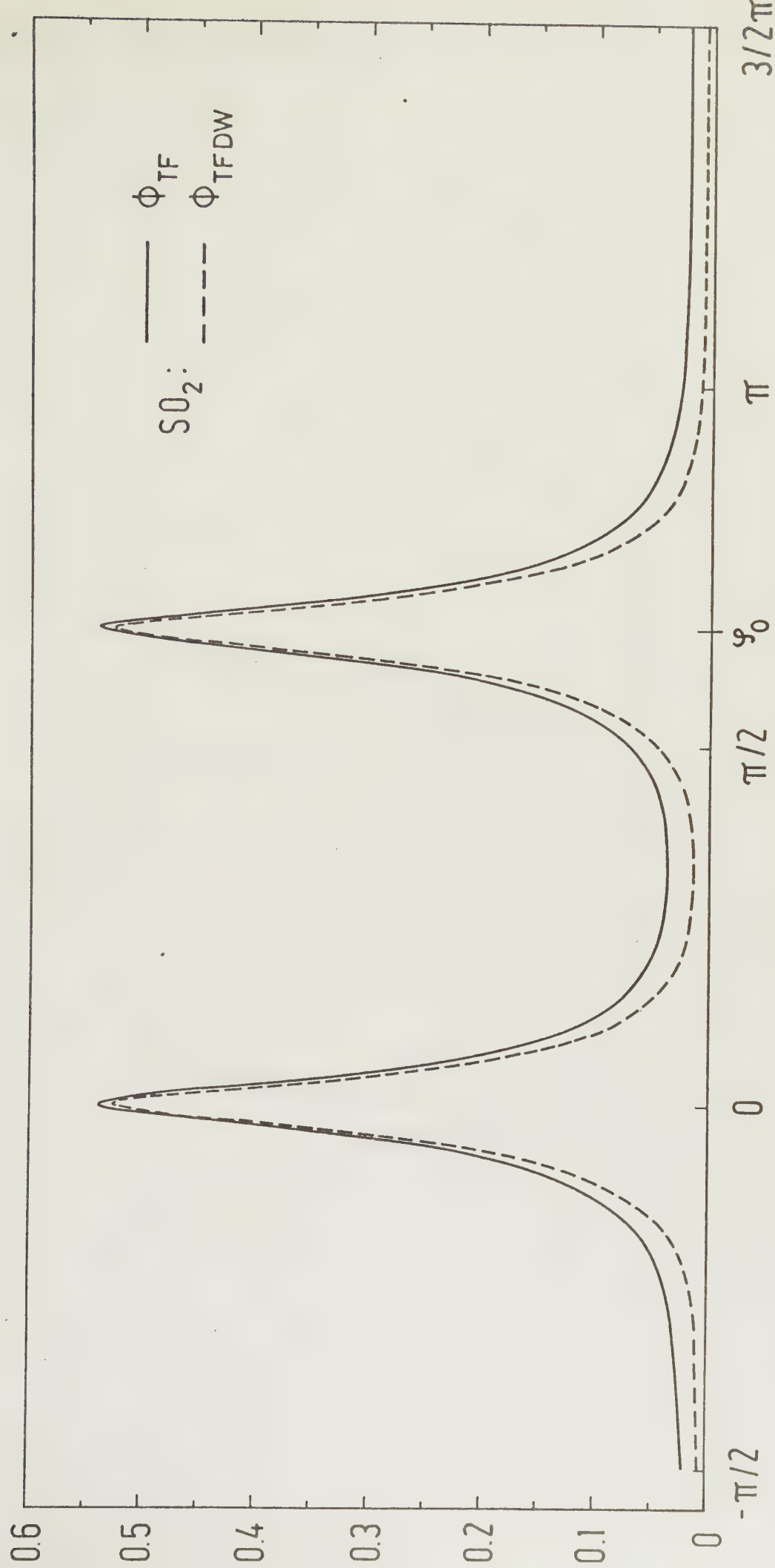


Abb. 18a

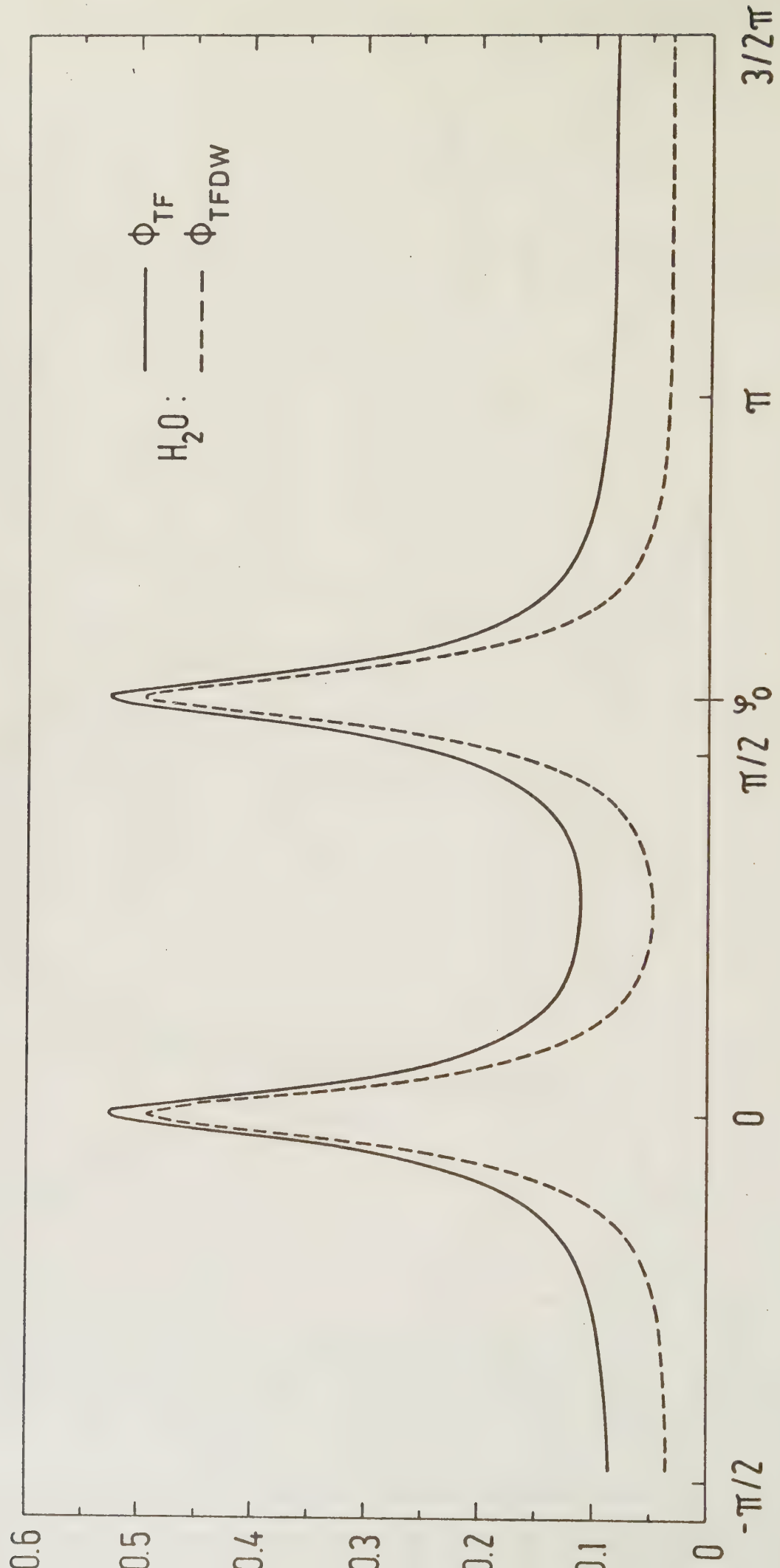


Abb. 18 b

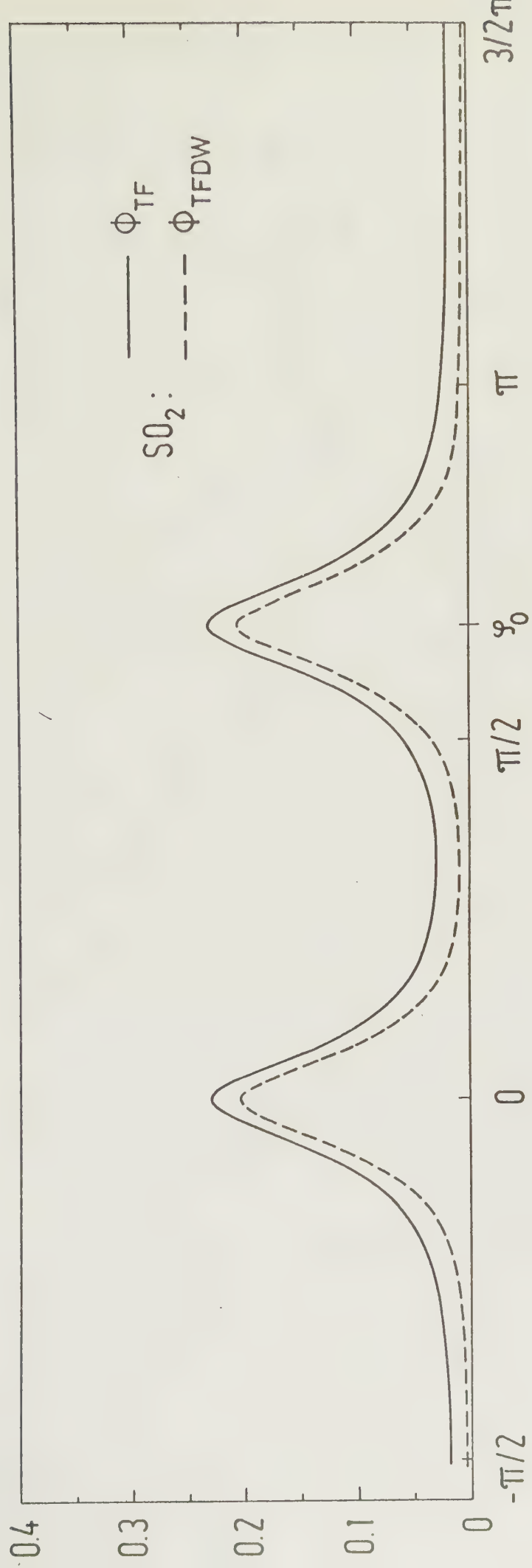


Abb.19a

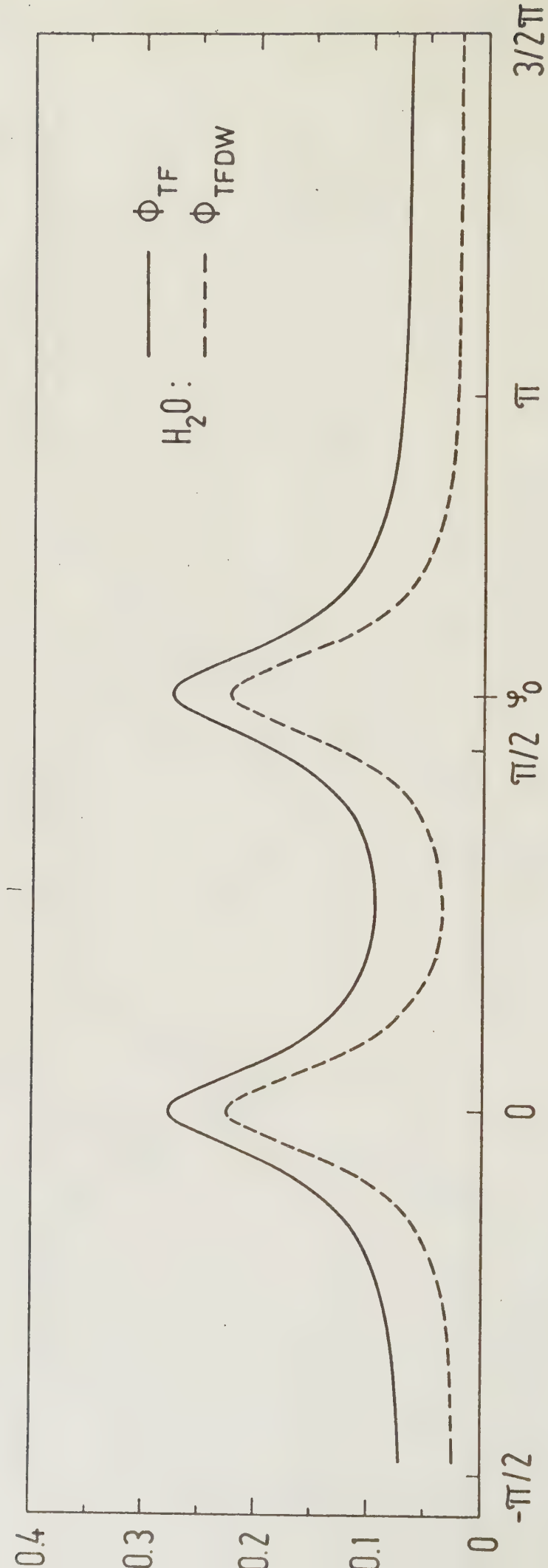


Abb. 19b

V. Anwendungen von (III.) und (IV.)

Als erste direkte Anwendung der Lösungen der TF- und TFDW-Gleichung läßt sich die Dichte-Verteilung für diese beiden Modelle nach den Gleichungen (3.8), (4.18) berechnen. Abbildung 20 zeigt stellvertretend Höhenlinien-Bilder der TF-Dichte für die durchgerechneten 3-Zentren Moleküle SO_2 (Abb. 20a) und H_2O (Abb. 20b).

Eine weitere Anwendung besteht in der Berechnung elektronischer Gesamtenergien nach (2.9). Aus der Tabelle 3 sind die berechneten Werte aus dem TF- bzw. TFDW-Modell für die Gleichgewichts-Konstellationen von SO_2 und H_2O im Vergleich zu den experimentellen Resultaten (H_2O) und LCAO-MO Rechnungen von Ellison und Shull [44] und Rothenberg [45] ersichtlich. Während für H_2O die TF-Energien um ca. 15% zu tief liegen, stimmen die TFDW-Energien relativ gut mit den experimentellen Werten überein (Abweichung von ca. 1,5%). Für SO_2 liegen die Abweichungen von den LCAO-Resultaten bei etwa 8% für TF und bei 4% für TFDW. Die Rechnungen wurden jeweils in einem (16x8x8) Netz durchgeführt. Um die Genauigkeit zu überprüfen, wurden 2 Ladungszahlen Null gesetzt und die resultierenden Energien mit atomaren Energien verglichen: die Abweichungen betragen für O ca. 0.25% und für S ca. 0.27%. Zusätzlich sind verschiedene andere geometrische Konstellationen getestet worden, indem der Bindungswinkel φ_0 und der Kernabstand d jeweils um $\pm 10\%$ variiert wurden. Es stellt sich zwar - wie erwartet - kein Minimum für die Gleichgewichts-Lage ein, aber qualitativ stimmen die Resultate mit den weitaus aufwendigeren LCAO-Rechnungen von Ellison und Shull für H_2O überein.

Des weiteren kann man aus den semiklassischen Dichten ein effektives 1-Teilchen Potential zur Lösung der Schrödinger-Gleichung und damit der Berechnung von Molekül-Orbitalen und Korrelations-Diagrammen berechnen. Zur Konstruktion dieses Potentials geht man davon aus, daß die HFS-Variationsgleichung eine angemessene Grundlage darstellt. Ersetzt man dort die selbstkonsistente Dichte durch die TF- bzw. TFDW-Dichte und berücksichtigt die Selbstenergie in der Form, wie sie für den

atomaren Fall von Latter [30] vorgeschlagen wurde, so folgt

$$v_{\text{eff}} = \left\{ \begin{array}{l} [V_{\text{ne}}(\underline{r}) + \int \frac{\rho(\underline{r}')}{|\underline{r}-\underline{r}'|} d\tau'] + c \rho^{1/3}, \\ \quad v_{\text{eff}} > \max \left\{ \frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_2}, \frac{1}{r_3} \right\} \\ \max \left\{ \frac{1}{r_1}, \frac{1}{r_2}, \frac{1}{r_3} \right\}, \text{ sonst} \end{array} \right\} \quad (5.1)$$

Für zweiatomige Moleküle ist dieser Ansatz bereits erfolgreich verwandt worden [40]. Der Vergleich der Orbitalenergien mit den entsprechenden HF-Resultaten fällt sehr zufriedenstellend aus.

Tab. 3 Elektronische Gesamtenergien für H₂O (in a.u.)

zum Vergleich: Experiment [44] : 85.67
Ellison und Shull [44]: 85.07

Konstellation	E _{TF}	E _{TFDW}
Gleichgewicht (d, φ_O)	100.09	84.38
d' = 1.1 d	99.39	83.59
d' = 0.9 d	100.92	85.27
$\varphi_O' = 1.1 \varphi_O$	99.88	84.27
$\varphi_O' = 0.9 \varphi_O$	101.01	85.45
(d' = 1.1 d) ($\varphi_O' = 1.1 \varphi_O$)	99.18	83.54
(d' = 0.9 d) ($\varphi_O' = 0.9 \varphi_O$)	101.85	86.32

Elektronische Gesamtenergien für SO_2 (in a.u.)

zum Vergleich: Rothenberg [45] : 547.21
 ([45]): Hillier-Saunders: 541.0
 ([45]): Gelius : 546.83

Konstellation	E_{TF}	E_{TFDW}
Gleichgewicht (d, φ_O)	583.88	517.09
$d' = 1.1 d$	561.25	509.3
$d' = 0.9 d$	586.84	535.77
$\varphi_O' = 1.1 \varphi_O$	587.88	534.13
$\varphi_O' = 0.9 \varphi_O$	576.39	522.93
($d' = 1.1 d$) ($\varphi_O' = 1.1 \varphi_O$)	575.24	521.31
($d' = 0.9 d$) ($\varphi_O' = 0.9 \varphi_O$)	590.59	537.8

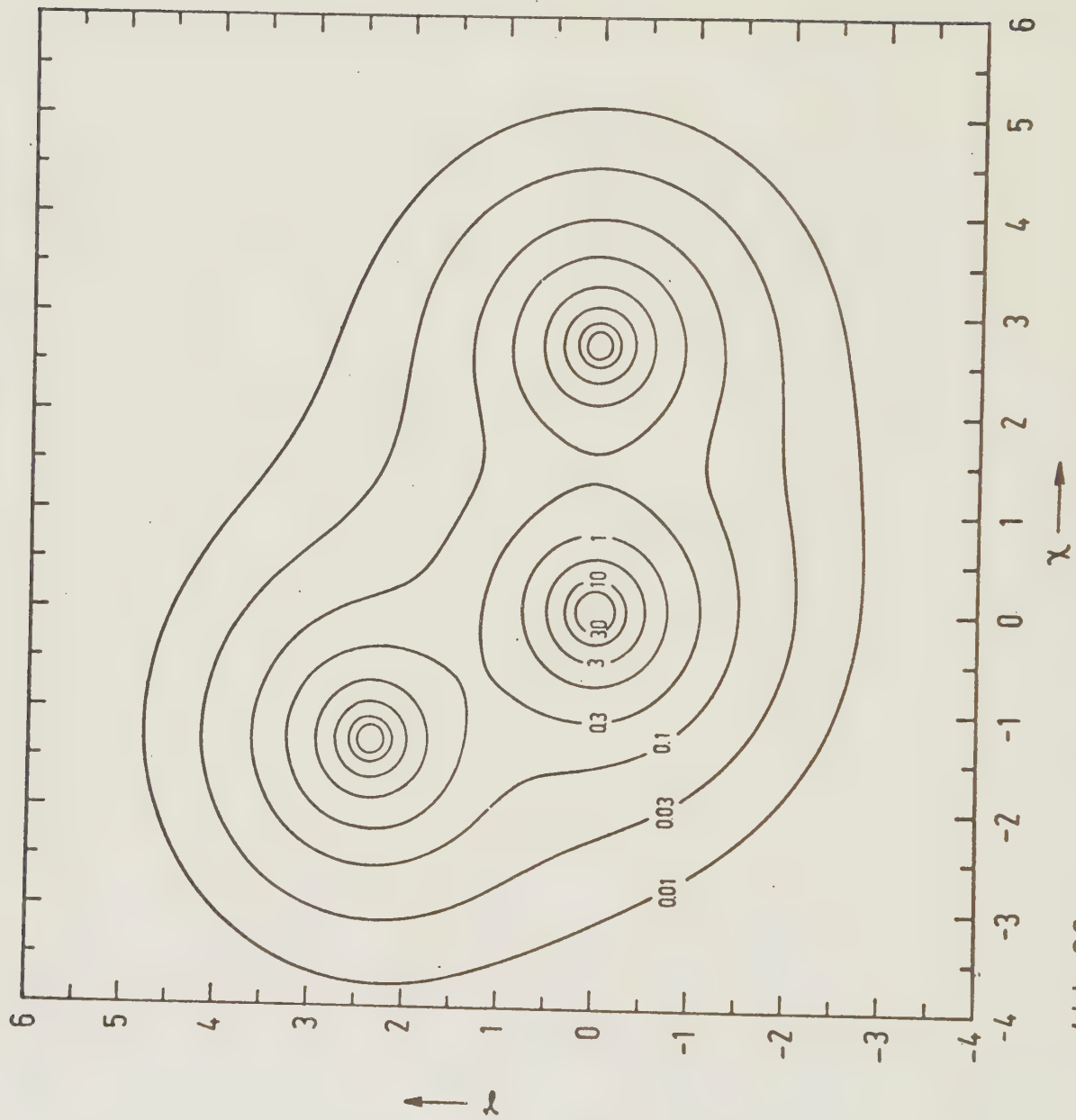


Abb. 20a

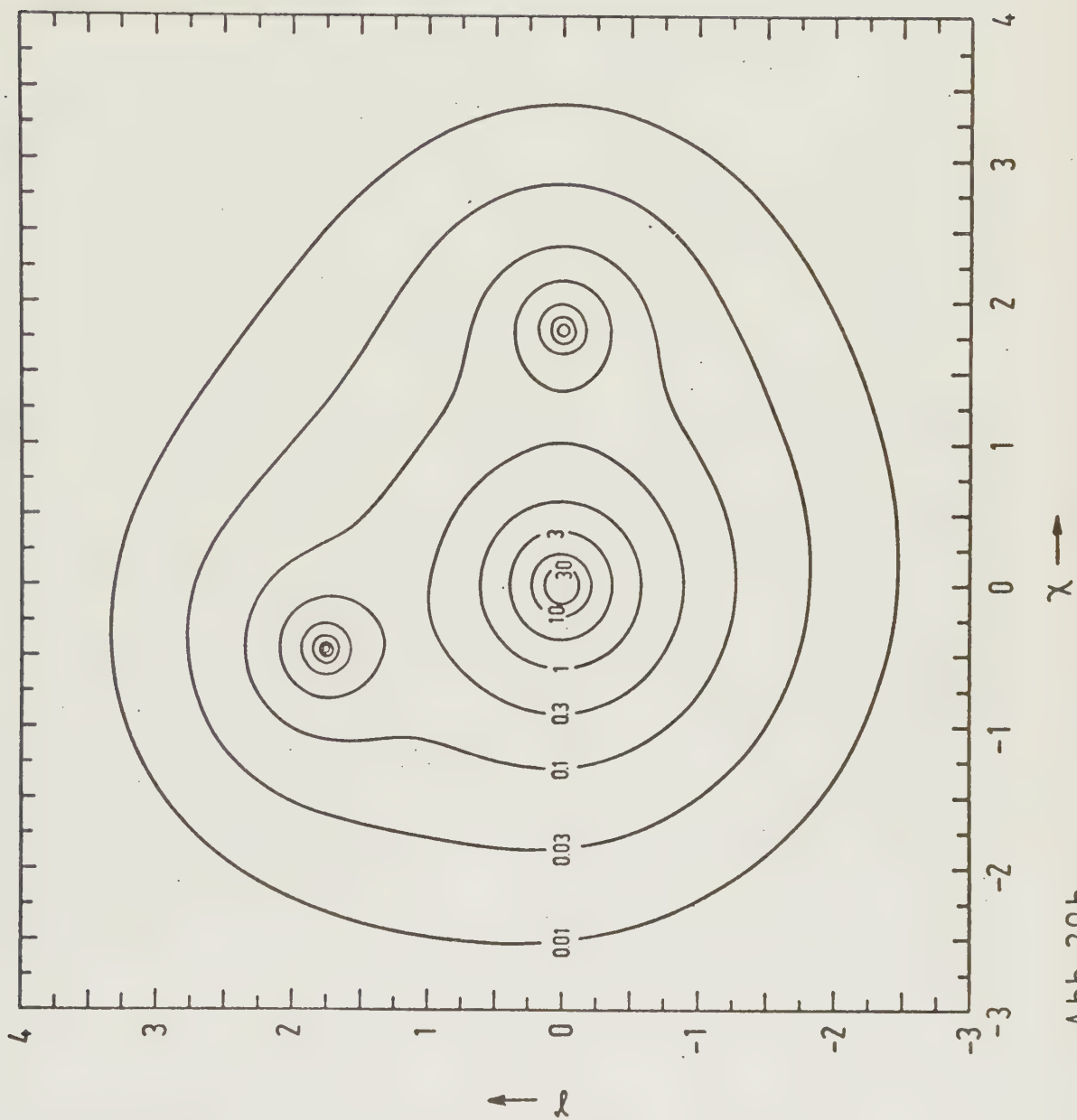


Abb. 20b

VI. Das statistische Modell für 1-Zentren Kristalle

VI.1 Einführung

In einem zweiten Teil dieser Arbeit wird der Versuch gemacht, die statistische Theorie auf die Berechnung von Potentialen in Festkörpern anzuwenden. Als eine erste grobe Näherung wird hier das Modell benutzt, daß ein Kristall aus "zusammengedrängten" Atomen besteht. Die Einheitszelle des Kristalls wird durch eine volumengleiche Kugel genähert (sphere approximation). Die Gitterperiodizität des Potentials wird durch die Randbedingung

$$\left. \frac{\partial V}{\partial r} \right|_{\text{Rand}} = 0 \quad (6.1)$$

garantiert. Ein Vorteil des statistischen Modells ist, daß die Abschirmeffekte schon in der Lösung der TF- bzw. der TFDW-Gleichung berücksichtigt sind.

Im Gegensatz zu Pseudo-Potential-Theorien [vgl. z.B. 50,51] ist hier kein Fit an experimentelle Daten nötig. Allerdings unterscheidet dieses einfache Modell nicht zwischen Rumpf- und Leitungselektronen. Deshalb können in dieser Näherung zunächst keine physikalischen Effekte erklärt werden, die aus der Schalenstruktur resultieren. Erst durch die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit einem effektiven Potential, das aus ρ_{TF} bzw. ρ_{TFDW} konstruiert wird, werden diese Schaleneffekte berücksichtigt. In diesem Teil der Arbeit werden die benötigten effektiven Potentiale berechnet und in einer akzeptablen analytischen Approximation dargestellt.

VI.2 Lösung der TF-Gleichung für gitterperiodische Randbedingungen

Die Diskussion beschränkt sich auf die Berechnung elektrostatischer Potentiale für Metalle mit kubisch raumzentrierter Gitterstruktur. Die Einheitszelle in einem solchen Gitter be-

steht aus einem relativ komplizierten Polyeder, so daß es Schwierigkeiten bereitet, die periodische Randbedingung (6.1) zu verarbeiten. Deshalb benutzt man eine "sphere approximation", die die Einheitszelle durch eine volumengleiche Kugel mit Radius R nähert; d.h. im Fall des kubisch raumzentrierten Gitters gilt:

$$\frac{1}{2} a^3 = \frac{4}{3} \pi R^3, \quad a - \text{Gitterkonstante} \quad (6.2)$$

bzw.

$$R = \frac{a}{2} \left(\frac{3}{\pi} \right)^{1/3}$$

Da sich das Ladungszentrum im Mittelpunkt der Kugel befindet, wird das Potential kugelsymmetrisch. Das führt zu einer starken Vereinfachung der Differential-Gleichungen. Weiterhin soll die Gesamtladung der Einheitszelle verschwinden, d.h. es handelt sich quasi um ein durch äußeren Druck gleichförmig zusammengedrücktes Atom. Damit sind alle Bedingungen für die Gültigkeit der TF-Gleichung im Innern der Kugel erfüllt, nur der Parameter V_0 muß neu bestimmt werden. Für das freie Atom wird $V_0 = 0$ gesetzt unter Bezugnahme auf die unendliche Ausdehnung der Dichte, die für das Gitteratom nicht mehr gegeben ist. Den Wert von V_0 ermittelt man stattdessen aus der physikalisch sinnvollen Forderung, daß sich in Kernnähe das Potential des freien Atoms nicht vom Potential des Gitteratoms unterscheiden soll. Entwickelt man die beiden Potentiale für kleine Abstände zum Zentrum, so folgt aus dieser Forderung die Bestimmungsgleichung

$$V_0 = \frac{Z}{\mu} [\phi'_0(0) - \phi'(0)], \quad (6.3)$$

wobei ϕ_0 die Abschirmfunktion des freien Atoms, ϕ die des Gitteratoms darstellt.

Ein anderer Vorschlag zur Berechnung von V_0 stammt von Slater und Krutter [41]: sie setzen $V_0 = 0$ auch für Gitteratome. Aus unseren Resultaten geht hervor, daß sich die beiden Potentiale in Kernnähe praktisch nicht unterscheiden, so daß $V_0 = 0$ nicht im Widerspruch zu (6.3) steht.

Es muß also eine eindimensionale TF-Gleichung (3.3) gelöst werden:

$$\frac{d^2\phi}{dr^2} = c \frac{\phi^{3/2}}{r^{1/2}}, \quad c = \frac{8}{3\pi} \sqrt{2Z} \quad (6.4)$$

Die Randbedingungen lauten

$$(i) \quad \phi(0) = 1 \quad \text{wie bisher; die 2. Randbedingung} \quad (6.5) \\ \text{folgt aus der Forderung (6.1) der} \\ \text{Gitterperiodizität und ergibt} \\ \text{für } \phi:$$

$$(ii) \quad \frac{\phi(R)}{R} = \left. \frac{d\phi}{dr} \right|_R \quad (6.6)$$

Zur numerischen Lösung von (6.4) wird wieder das in Kap. III ausführlich diskutierte Relaxationsverfahren benutzt. Um den Wertebereich $[0, R]$ der Variablen r auf das Einheitsintervall zu transformieren und eine exponentiell abfallende Informationsdichte zu erhalten, wählt man

$$r(x) = \alpha (e^{\beta x} - 1) \quad \text{mit} \quad \alpha = \frac{R}{e^{\beta} - 1} \quad (6.7)$$

β ist ein noch frei wählbarer Parameter. Damit lautet die DGl. (6.4) in der neuen Variablen x :

$$\frac{r^{1/2}}{\alpha^2 \beta^2} e^{-2\beta x} \frac{d^2\phi}{dx^2} - \frac{r^{1/2}}{\alpha^2 \beta} e^{-2\beta x} \frac{d\phi}{dx} - c \phi^{3/2} = 0 \quad (6.8)$$

Die Differentiale werden wieder durch die entsprechenden Differenzenquotienten ersetzt, nachdem ein Netz

$$x_i = \frac{n_i}{N}, \quad n_i = 0, 1, \dots, N$$

eingeführt wurde.

Die Funktionswerte an den beiden Randpunkten x_0, x_N sind durch die Randbedingungen (6.5), (6.6) bestimmt:

$$\phi(x_0) = \phi(r=0) = 1 \quad (6.9)$$

Um $\phi(x_N)$ berechnen zu können, drückt man die Randbedingung

(6.6) im neuen Koordinaten-System aus:

$$\frac{\phi(R)}{R} = \frac{1}{\alpha\beta} e^{-\beta} \left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=1}$$

Ersetzt man auch hier die Ableitung durch den Differenzenquotienten, so folgt für den Randpunkt x_N :

$$\phi(x_N) = \frac{R}{R - \frac{\alpha\beta}{N} e^{\beta}} \phi(x_{N-1}) \quad (6.10)$$

Damit sind alle Voraussetzungen für das Relaxations-Verfahren erfüllt. Da das Problem nur eindimensional ist, ergeben sich keine speziellen numerischen Schwierigkeiten. Konvergenzkriterium ist wieder die größte relative Änderung des Funktionswertes gegenüber der letzten Iteration:

$$\delta_{\max} = \max \left| \frac{\phi^{(n)} - \phi^{(n-1)}}{\phi^{(n)}} \right| \quad (6.11)$$

Fordert man $\delta_{\max} < 10^{-5}$, so beträgt die Rechenzeit 12 sec. bei einer Netzgröße von $N = 150$ Punkten und unter Benutzung der konvergenz-beschleunigten Methode nach Kap. III.3. Das Programm ist gerechnet worden für die Metalle Na und K. Das Gitter ist in beiden Fällen kubisch raumzentriert mit den Gitterkonstanten [42]

$$a_{\text{Na}} = 7.9837 \text{ a.u.}, \quad a_{\text{K}} = 9.8734 \text{ a.u.} \quad (6.12)$$

Das entspricht den Einheitszellen-Radien

$$R_{\text{Na}} = 3.931 \text{ a.u.}, \quad R_{\text{K}} = 4.8614 \text{ a.u.}$$

Das nächste Problem ist wieder die Wahl einer geeigneten analytischen Darstellung der Abschirmfunktion. Schon sehr früh hat Sauvenier [25] eine analytische Näherungslösung für die TF-Abschirmfunktion "zusammengedrängter Atome" angegeben. Er bezieht sich dabei auf eine approximative Lösung ϕ_0 der TF-Gleichung für freie Atome, die von Sommerfeld [43] entwickelt wurde:

$$\varphi_0 = \frac{1}{(1+z)^{\lambda_1/2}} \quad \text{mit} \quad z = \left(\frac{x}{144^{1/3}}\right)^{\lambda_2}, \quad x = \frac{r}{\mu} \quad (6.13)$$

Die Konstanten λ_1, λ_2 stehen für

$$\lambda_{1,2} = \frac{1}{2} (\pm 7 + \sqrt{73}) \quad .$$

Der Sauvenier-Ansatz lautet:

$$\varphi = \varphi_0 \cdot f(z) = \varphi_0 \left[1 - \left(\frac{1+z}{1+z_R}\right)^{\lambda_1/\lambda_2} \cdot \frac{1 + 4z_R}{1+4z_R - \lambda_1 z_R} \right] \quad (6.14)$$

z_R steht für den Wert von z am Zellenrand R .

Dieser Ansatz (6.14) erfüllt die periodische Randbedingung (6.6) exakt, die Randbedingung (6.5) am Ursprung bis auf eine unbedeutende Abweichung. Deshalb stellt er die Grundlage für die gesuchte analytische Approximation an die numerischen Resultate dar. Die Form wird von (6.14) übernommen, allerdings wird die Sommerfeld'sche Abschirmfunktion φ_0 durch die genauere, modifizierte Latter-Näherung φ_L (3.11) ersetzt, d.h.

$$\varphi = \varphi_L \left[1 - \left(\frac{1+z}{1+z_R}\right)^{a_5} \frac{1 + 4z_R}{1+4z_R - \lambda_1 z_R} \right],$$

$$\varphi_L = [1 + a_1 x + a_2 x^{3/2} + a_3 x^2 + a_4 x^3]^{-1}$$

Die entscheidenden Parameter $a_1, \dots, a_5$ werden mit Hilfe der Evolutionsstrategie an die numerische Lösung aus dem Relaxations-Programm optimal angepaßt. Dabei wird die Summe der quadratischen Abweichungen - über alle Netzkpunkte genommen - minimiert. Als Startwerte werden die korrigierten Latter-Parameter für freie Atome (3.13) und der Sauvenier-Wert für a_5 gewählt. Die Parameter-Werte für die gerechneten Beispiele K, Na sind in Tabelle 4 aufgelistet.

	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5
Na	1.36812	-0.32785	0.30943	0.008389	10.14973
K	1.35181	-0.32327	0.31072	0.006778	10.14589

Tab. 4

Die Abbildungen 21-23 ((a) für Na, (b) für K) geben einen Überblick über die verschiedenen diskutierten Lösungsansätze der TF-Gleichung für Kristalle. Abb. 21 demonstriert zunächst die Qualität der analytischen Approximation: die maximale Differenz zwischen analytischer Approximation und numerischer Lösung ist $5 \cdot 10^{-3}$. Der gesamte Überlapp

$$= \sum_{j=1}^N |\phi_{\text{analyt.}}^{(j)} - \phi_{\text{relax.}}^{(j)}|^2 =$$

ist kleiner als $4 \cdot 10^{-3}$. In der Abb. 22 wird die Kristall-Abschirmfunktion (durchgezogene Linie) mit der für das entsprechende freie Atom (gestrichelt) verglichen. Wie erwartet, machen sich die Unterschiede erst in der Umgebung des Zellenrandes bemerkbar. Dort bewirkt die gitterperiodische Randbedingung (6.6) einen Vorzeichenwechsel für die Steigung $\left. \frac{d\phi}{dr} \right|_R$.

Die nächste Abb. 23 zeigt diesen interessanten Bereich noch einmal vergrößert. Zusätzlich ist noch der originale Sauvenier-Ansatz eingezeichnet (strich-punktiert), der relativ gut mit der numerischen Lösung übereinstimmt.

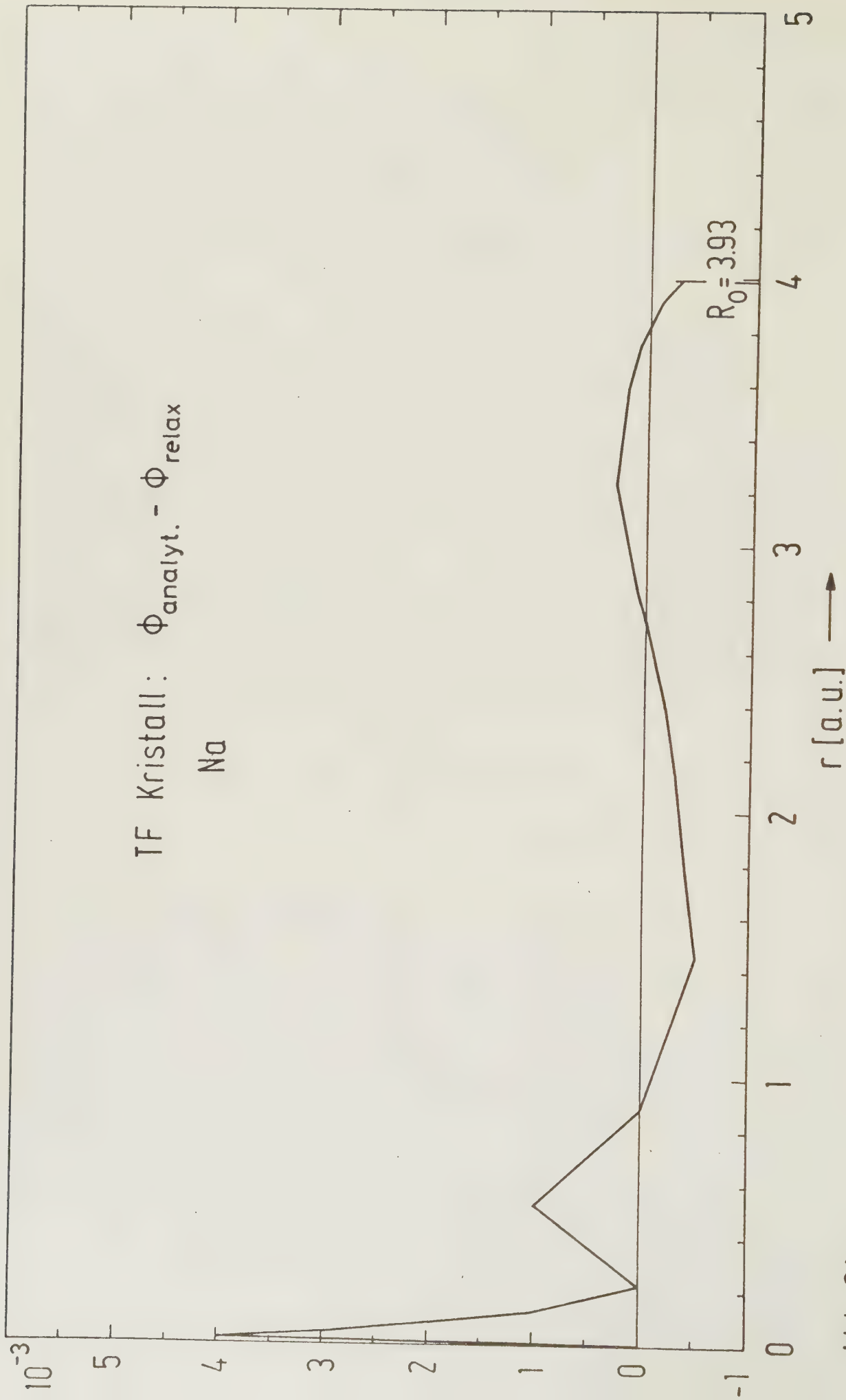


Abb. 21a

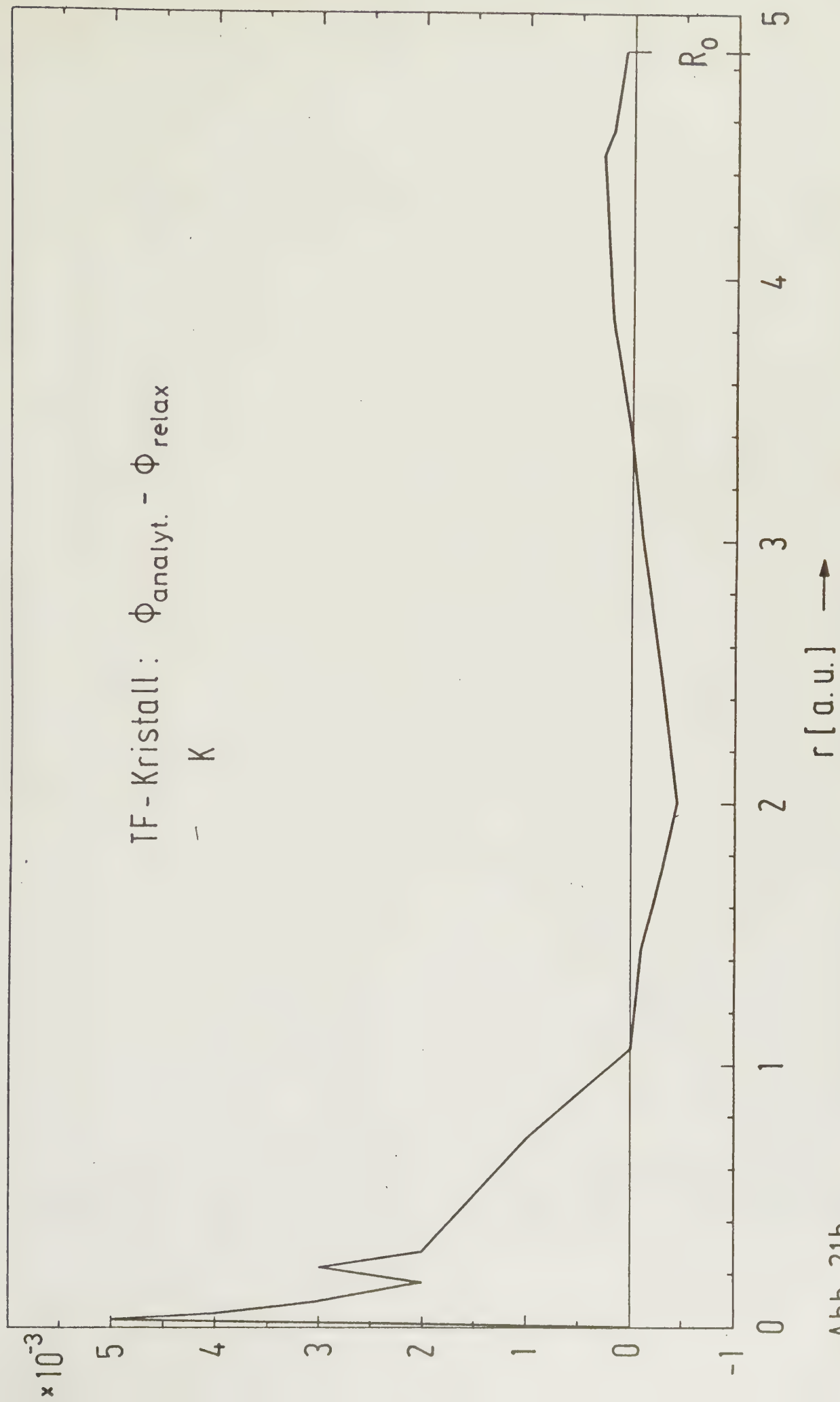


Abb. 21b

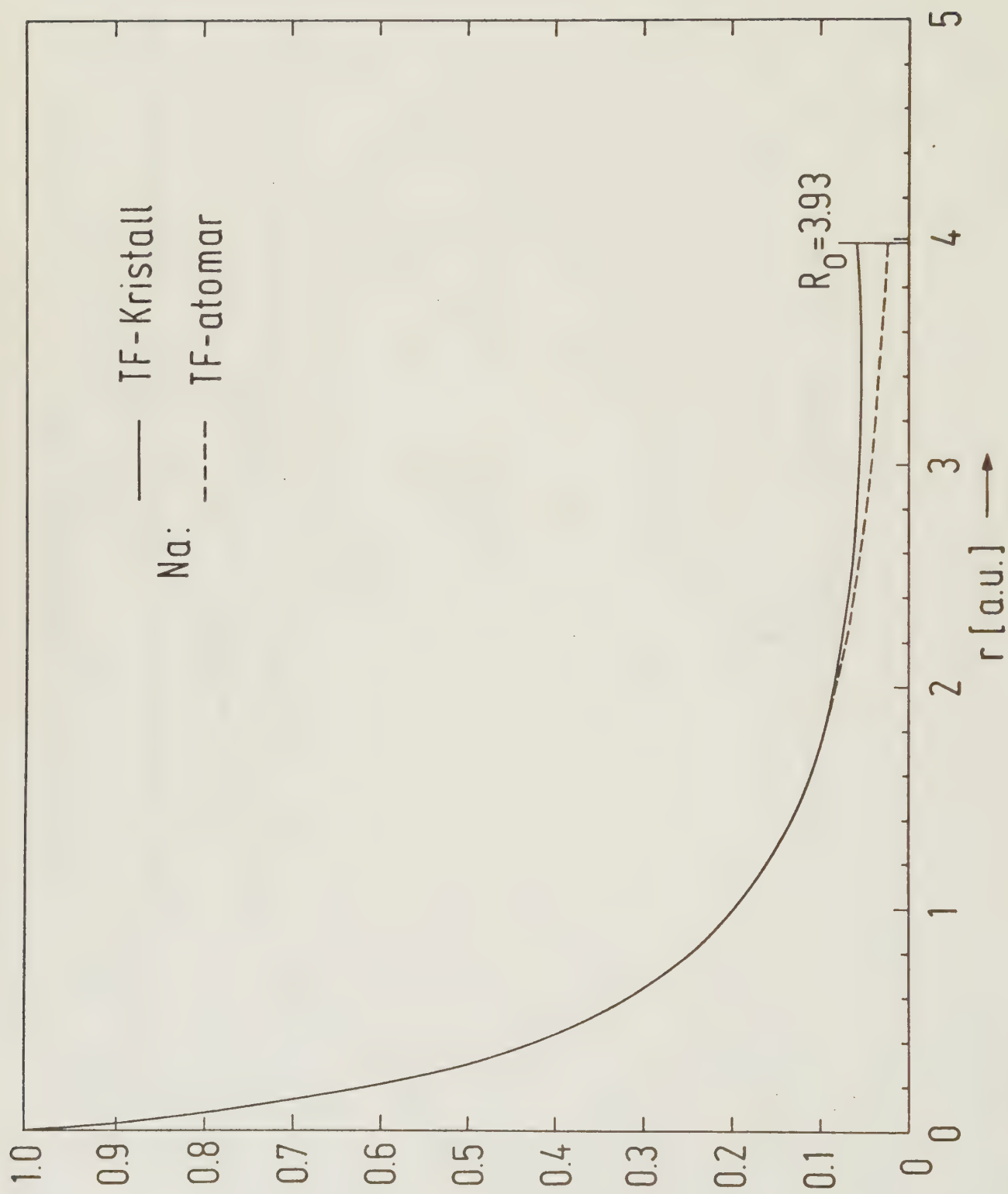


Abb. 22a

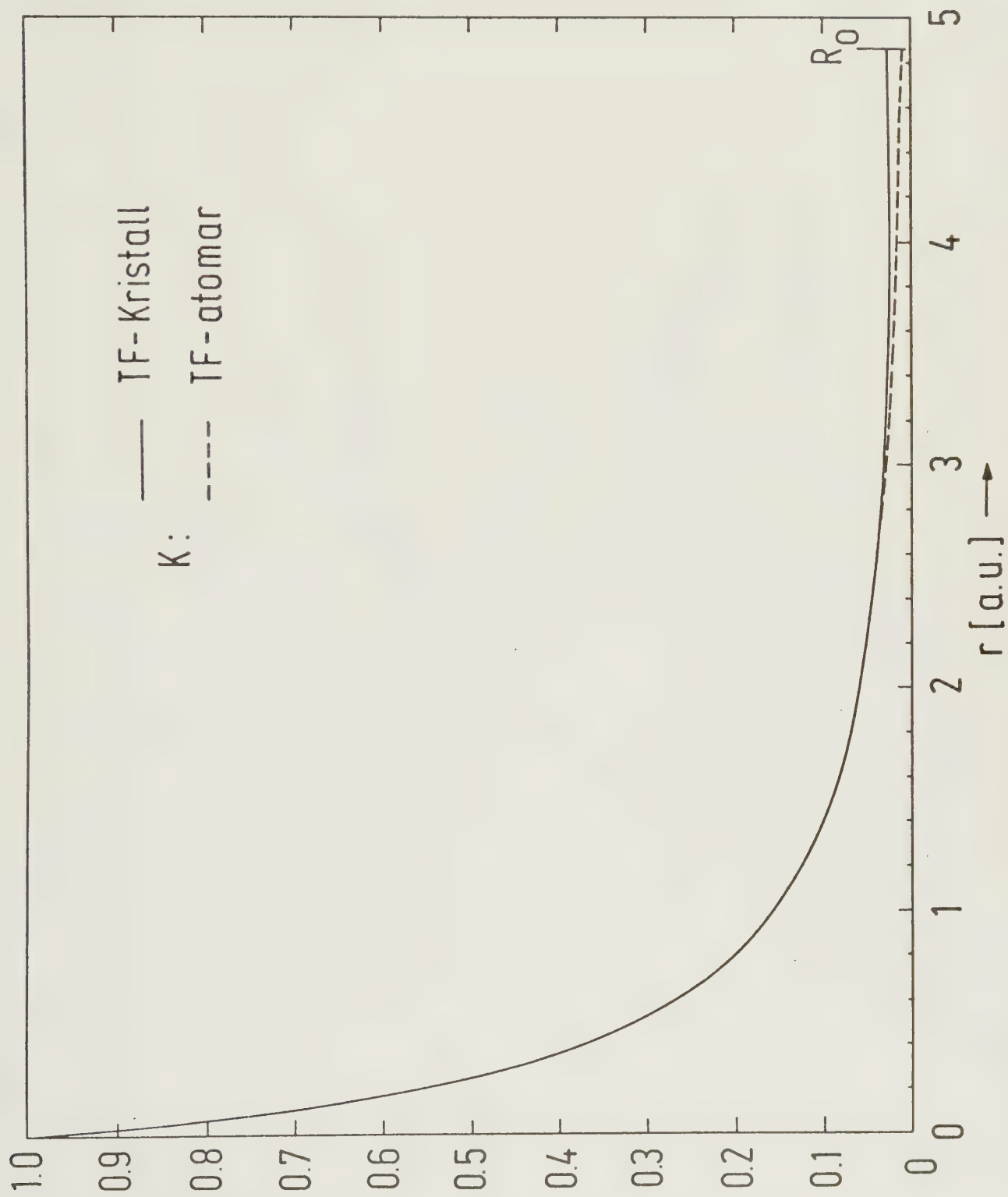


Abb. 22b

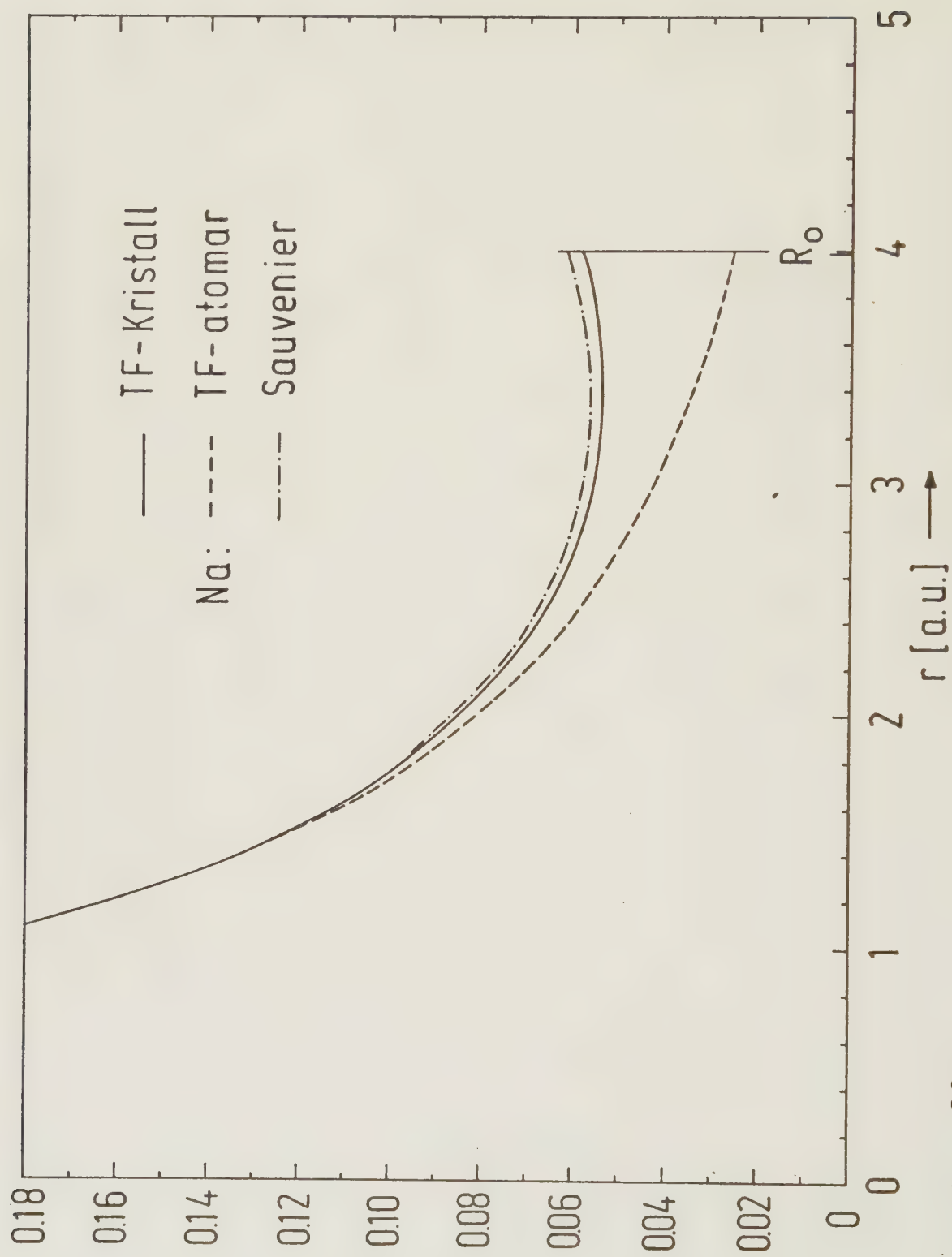


Abb. 23 a

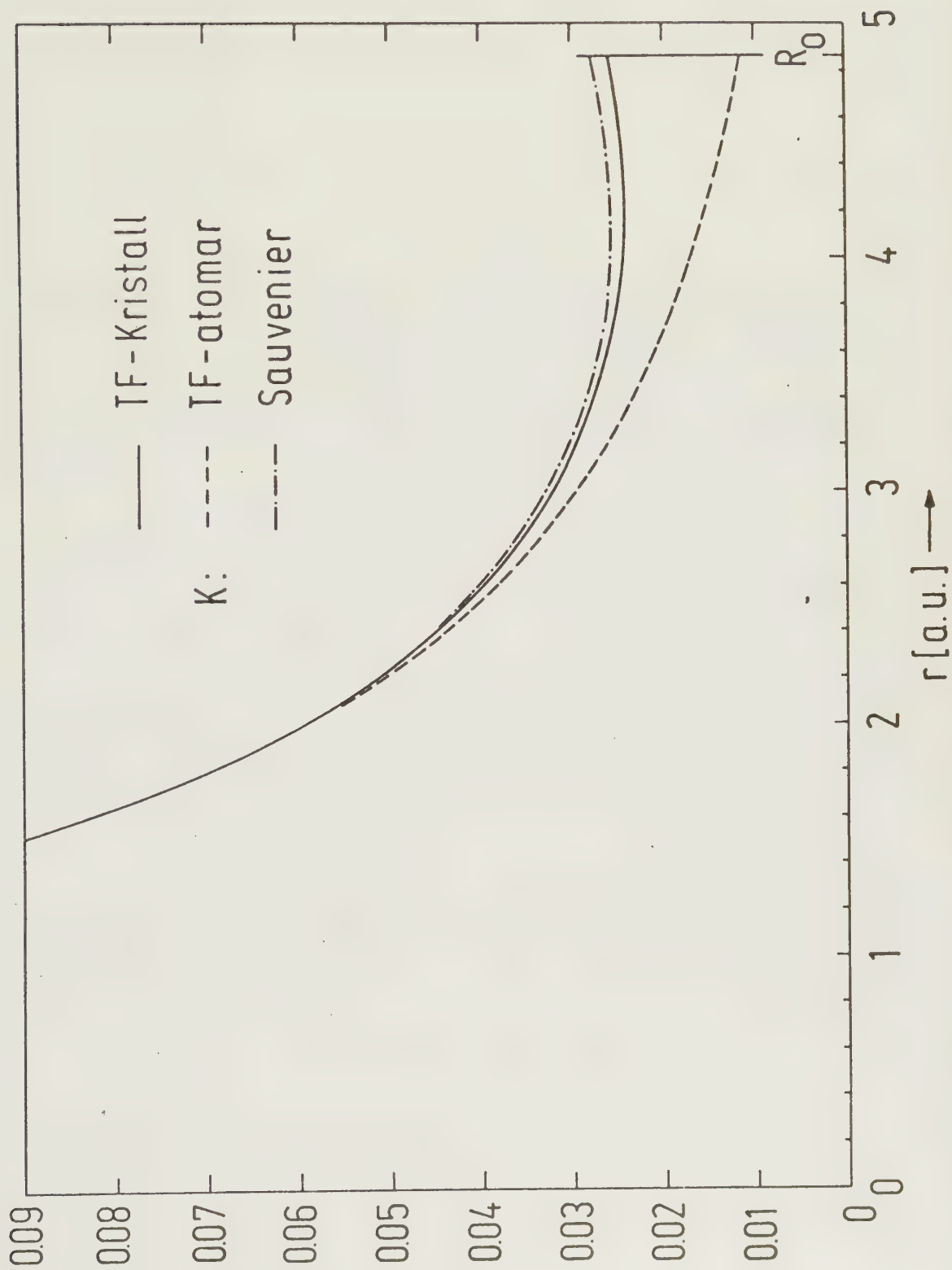


Abb. 23b

VI.3 Lösung der TFDW-Gleichung für gitterperiodische Randbedingungen

Erweitert man das statistische Modell im Sinne von TFDW, muß zunächst die Gültigkeit der TFDW-Gleichung (2.14) für das benutzte Gitter-Modell bewiesen werden. Ausgangspunkt ist das Energiefunktional (2.9):

$$E_{\text{TFDW}}(\rho) = \int d\tau \left\{ c_1 \rho^{5/3} - c_2 \rho^{4/3} + \rho W + \frac{1}{2} \rho V_e + c_3 \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} \right\} \quad (6.16)$$

Bei der Variation nach ρ muß im Vergleich zur Ableitung der TFDW-Gleichung für Atome bzw. Moleküle nur der Term $\frac{(\nabla \rho)^2}{\rho}$ gesondert betrachtet werden, da hier die periodische Randbedingung (6.6) berücksichtigt werden muß. Wenn man für ρ die Substitution $\rho = \chi^2$ macht, so folgt

$$\delta \int \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} d\tau = 4 \delta \int (\nabla \chi)^2 d\tau$$

Ausführung der Variation ergibt

$$= 8 \int \nabla \chi \cdot \nabla \delta \chi d\tau$$

Dieses Integral kann man unter Benutzung des Green'schen Theorems in ein Oberflächen- und Volumenintegral aufspalten

$$= 8 \int_F \delta \chi \nabla \chi dF - 8 \int_V \delta \chi \Delta \chi d\tau$$

Für unser Modell der "sphere approximation" mit 1 Zentrum im Ursprung verschwindet das Oberflächenintegral, da auf der Oberfläche

$$\left. \frac{d\rho}{dr} \right|_R = 0 \rightarrow \left. \frac{d\chi}{dr} \right|_R = 0$$

Transformiert man auf die Dichte ρ zurück und benutzt

$$\Delta \chi = -\frac{1}{4} \rho^{-3/2} (\nabla \rho)^2 + \frac{1}{2} \rho^{-1/2} \Delta \rho$$

$$\delta \chi = \delta(\rho^{1/2}) = \frac{1}{2} \rho^{-1/2} \delta \rho$$

so folgt schließlich als Ergebnis:

$$\delta \int \frac{(\nabla \rho)^2}{\rho} d\tau = \int_V \left[\left(\frac{\nabla \rho}{\rho} \right)^2 - 2 \frac{\Delta \rho}{\rho} \right] \delta \rho \quad (6.17)$$

Das entspricht genau dem Zusatz-Term der freien TFDW-Gleichung (2.14), womit deren Gültigkeit für unser Modell gezeigt ist.

Definiert man wieder die Abschirmfunktion ϕ wie üblich

$$V = \frac{Z}{r} \phi(r) \quad (6.18)$$

und berücksichtigt den Zusammenhang zwischen ρ und ϕ :

$$\rho = \frac{Z}{4\pi} \frac{\phi''}{r} \quad (6.19)$$

so folgt aus der TFDW-Gleichung (2.14) eine DGl. für die Abschirmfunktion ϕ :

$$a_1 \left(\frac{\phi^{(2)}}{r} \right)^{2/3} - a_2 \left(\frac{\phi^{(2)}}{r} \right)^{1/3} + c_3 \left[\left(\frac{\phi^{(3)}}{\phi^{(2)}} - \frac{1}{r} \right)^2 + 2 \frac{\phi^{(4)}}{\phi^{(2)}} \right] - \left(\frac{Z\phi}{r} - V_0 \right) = 0 \quad (6.20)$$

mit den Konstanten

$$a_1 = \frac{5}{3} c_1 \left(\frac{Z}{4\pi} \right)^{2/3}, \quad a_2 = \frac{4}{3} c_2 \left(\frac{Z}{4\pi} \right)^{1/3}$$

V_0 kann mit derselben Begründung wie im TF-Fall vernachlässigt werden. Die Randbedingungen, unter denen (6.20) gelöst werden muß, sind wieder

$$\phi(0) = 1 \quad \text{und} \quad \frac{\phi(R)}{R} = \frac{d\phi}{dr} \Big|_R \quad (6.21)$$

Aus den Randbedingungen folgt direkt die Ladungserhaltung, unabhängig von der speziellen Parametrisierung von ϕ :

$$\begin{aligned}
 \int \rho \, d\tau &\stackrel{(6.19)}{=} \frac{z}{4\pi} \int_V \frac{1}{r} \frac{d^2\phi}{dr^2} r^2 dr \, d\Omega & (6.22) \\
 &= z \int_{r=0}^R \frac{d^2\phi}{dr^2} r \, dr \\
 &= z \left\{ \frac{d\phi}{dr} \cdot r \Big|_0^R - \int_0^R \frac{d\phi}{dr} \, dr \right\} \\
 &\stackrel{(6.21)}{=} z \left\{ \frac{d\phi}{dr} \Big|_R \cdot R - \phi(R) + \phi(0) \right\} = z
 \end{aligned}$$

Zur Lösung der DGl. (6.20) wird dieselbe Methode benutzt wie für die 3-Zentren Moleküle (Kap. IV). Ausgangspunkt ist ein analytischer Ansatz für die Abschirmfunktion ϕ . Diesen wählt man wieder - wie im TF-Fall (6.14) - als Produkt der freien TFDW-Abschirmfunktion (Kap. IV.1) und einer Modulationsfunktion $g(z)$, die für die Erfüllung der periodischen Randbedingung sorgt; d.h.

$$\phi(r) = \frac{1 + ar}{1 + br + cr^2 + dr^2 e^{\alpha r}} \left[1 - \gamma \left(\frac{1+z}{1+z_R} \right)^\beta \right] = \varphi \cdot g, \quad (6.23)$$

$z(r)$ siehe (6.13)

Die Form der Funktion $g(z)$ entspricht der von Sauvenier vorgeschlagenen Modulationsfunktion im TF-Fall. Um einen weiteren Freiheitsgrad für eine optimale Anpassung an die Lösung der DGl. (6.20) zu erhalten, wird zusätzlich der Parameter γ variabel gewählt. Der Satz der zunächst frei verfügbaren Parameter des Ansatzes (6.23) besteht aus $(a, b, c, d, \alpha; \gamma, \beta)$.

Zwei dieser Parameter können direkt unter Verwendung der beiden einschränkenden Bedingungen an ϕ eliminiert werden. Zum einen soll sich das Verhalten der Abschirmfunktion des Gitteratoms in Kernnähe nicht von der des freien Atoms unterscheiden, so daß die Forderung $\phi \underset{r \rightarrow 0}{\sim} r$ auch für (6.23) erfüllt sein muß. Da $g(r=0) \approx 1$ gilt, folgt für die Verknüpfung der φ -Parameter nach (4.11)

$$d = b(b-a) - c \quad (6.24)$$

Mit Hilfe der gitterperiodischen Randbedingung (6.6) läßt sich γ durch die anderen Parameter ausdrücken:

$$\gamma = \frac{\frac{1}{R} - \frac{\varphi'}{\varphi}}{\left(\frac{1}{R} - \frac{\varphi'}{\varphi}\right) - \beta \frac{z_R}{1+z_R} \cdot \frac{\lambda_2}{R}}, \quad (6.25)$$

wobei alle Funktionen und Ableitungen am Gitterrand R zu nehmen sind. Damit sind nur noch die Parameter $(a, b, c, \alpha; \beta)$ zu optimieren. Dazu setzt man den Ansatz (6.23) in die DGl. (6.20) ein und minimiert den Überlapp E

$$E = \int_{r=0}^R \{DGl. (6.20)\} dr \quad (6.26)$$

Zur Berechnung des Integranden benötigt man die ersten 4 Ableitungen der Abschirmfunktion (6.23) nach r . Die Berechnung ist relativ umständlich und ist in Anhang C aufgeführt.

Die Integration kann für diesen 1-dimensionalen Fall durch eine Riemann-Summe ersetzt werden. Als Iterationsverfahren zur Minimierung des Überlapps (6.26) wird wieder die Evolutionsstrategie von Rechenberg gewählt (Diskussion Kap. IV.3).

Die Rechenzeit beträgt ca. 20 sec. für 100 Netzkpunkte $r_i = \frac{n_i}{100} R$, $n_i = 0, 1, 2, \dots$, und eine Varianz $\sigma_{\text{end}} = 10^{-5}$. Die resultierenden Parameter für die gerechneten Kristalle Na, K sind in Tabelle 5 angegeben. Die Abbildungen 24, 25 ((a) für Na, (b) für K) geben einen Überblick über das Verhalten der TFDW-Abschirmfunktion (gestrichelt) im Vergleich zu derjenigen aus dem TF-Modell (strichpunktiert). Abb. 24 zeigt die Funktionen im gesamten Wertebereich, in Abb. 25 ist der Randbereich vergrößert dargestellt. Zum Vergleich ist noch die atomare TFDW-Funktion eingezeichnet (durchgezogene Linie). Es fällt sofort der schnellere Abfall der TFDW-Abschirmfunktion auf, der wieder aus der exponentiellen Asymptotik resultiert. Da ϕ_{TFDW} am Kugelrand R schon fast auf Null abgefallen ist, führt die periodische Randbedingung nur zu einer geringfügigen Korrektur in der Umgebung von R .

	a	b	c	α	β
Na	84.4329	3.1031	2.3216	1.425	17.7037
K	193.1212	3.8919	2.8312	1.37275	25.18174

Tab. 5

Mit der Abschirmfunktion $\phi(r)$ ist auch über die Relation (6.19) ρ bekannt. Zur Konstruktion eines effektiven Potentials zur Lösung der Schrödinger-Gleichung wird auf die Diskussion in Kap. V und die Gleichung (5.1) verwiesen.

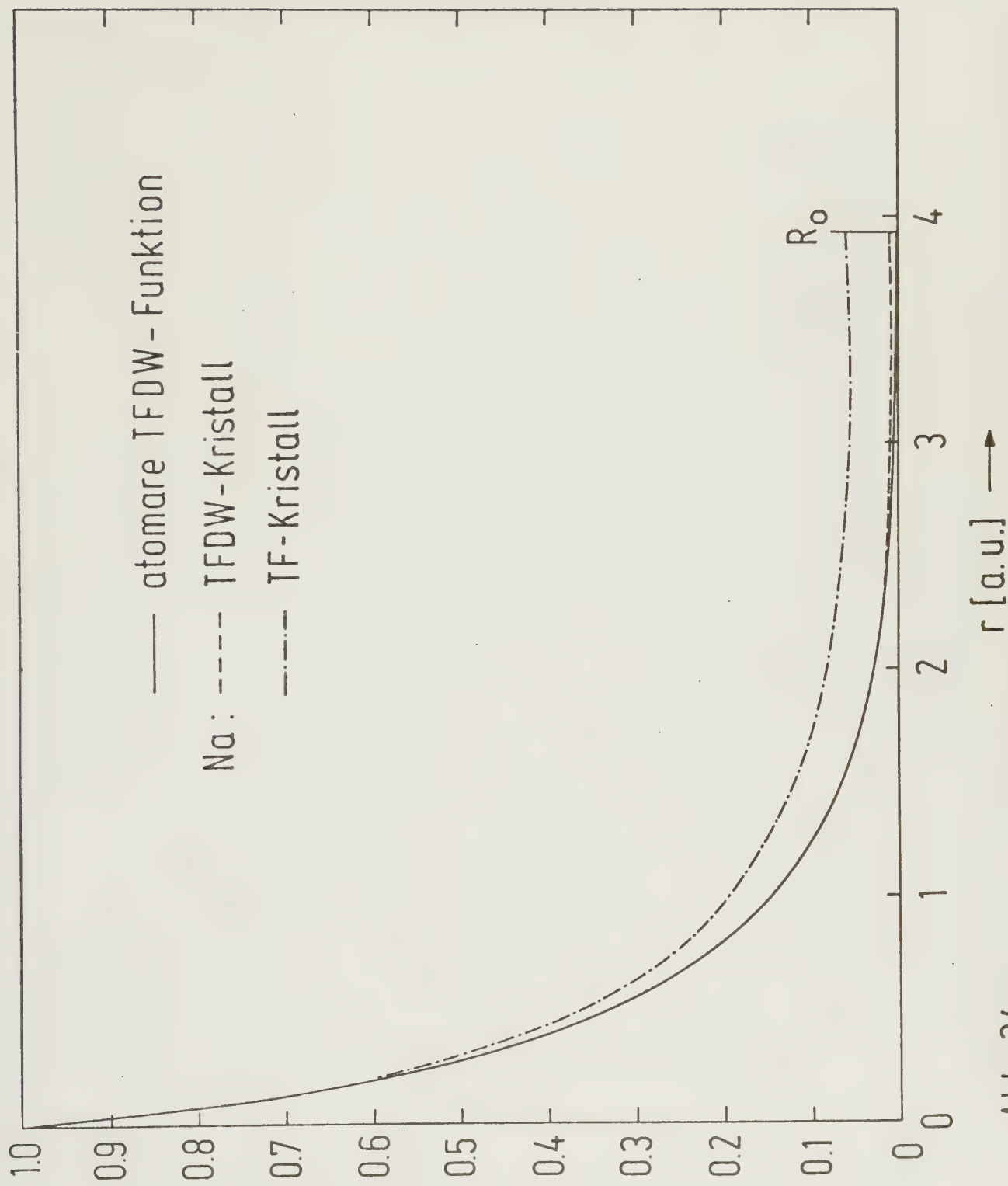


Abb. 24a

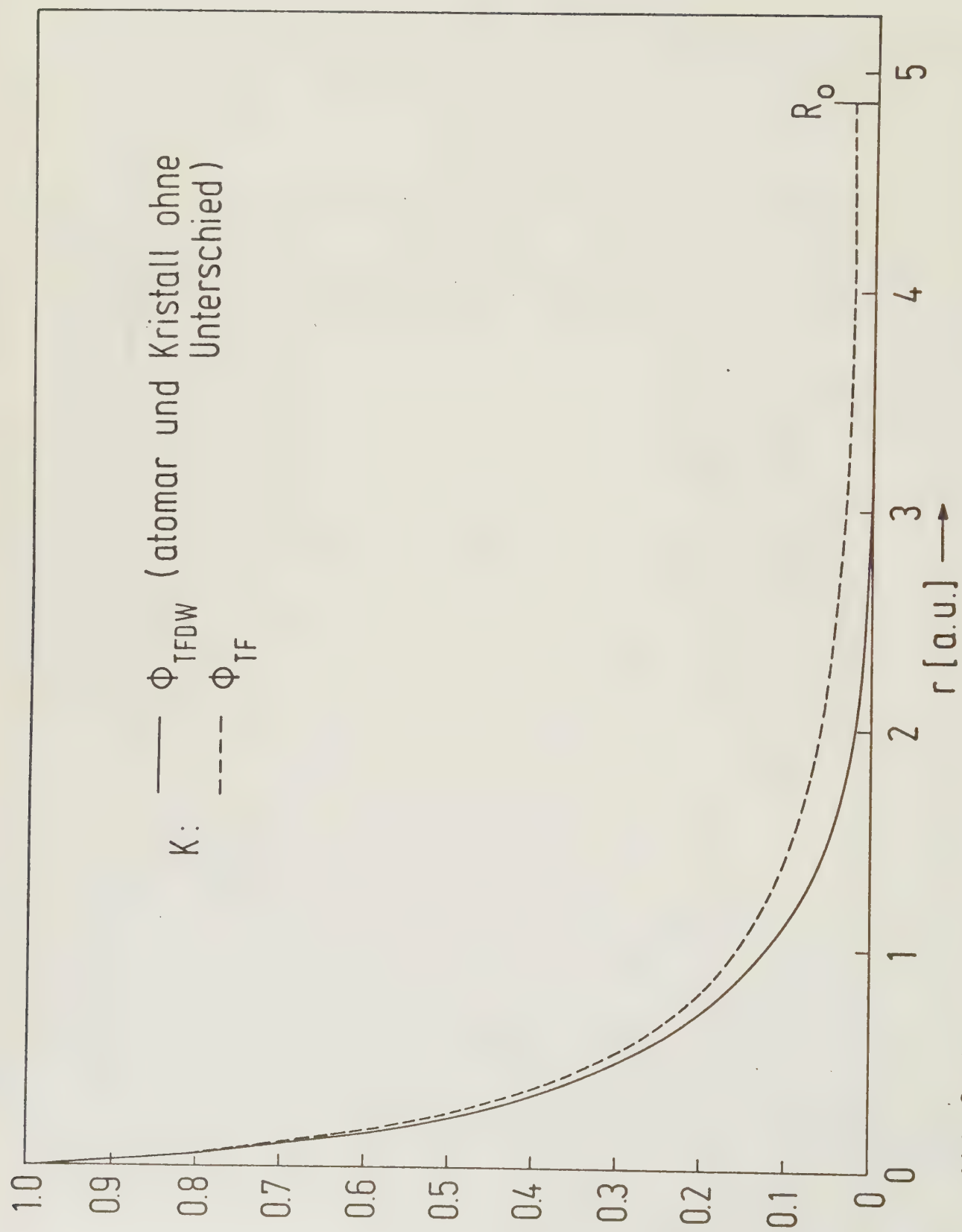


Abb. 24 b

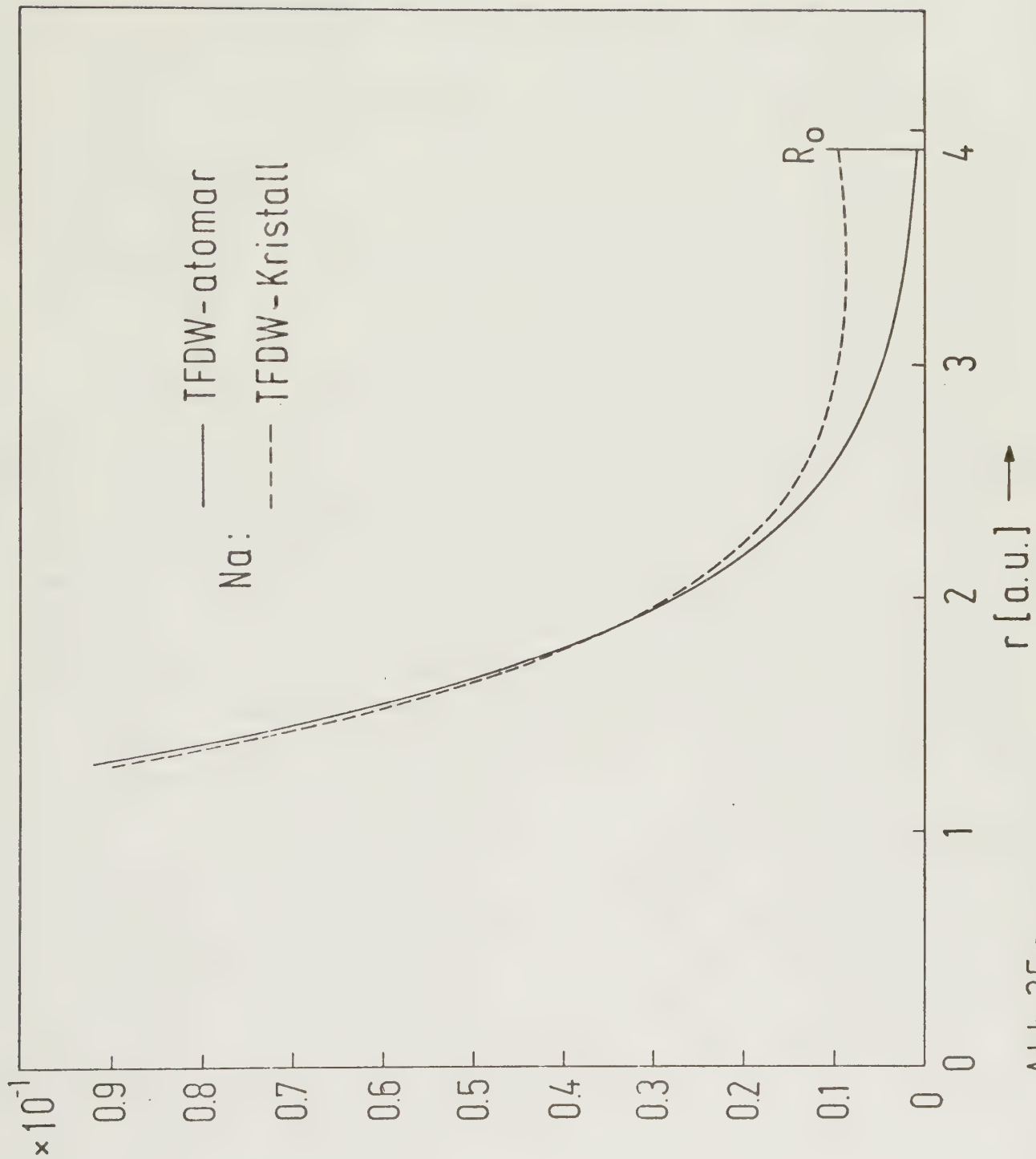


Abb. 25a

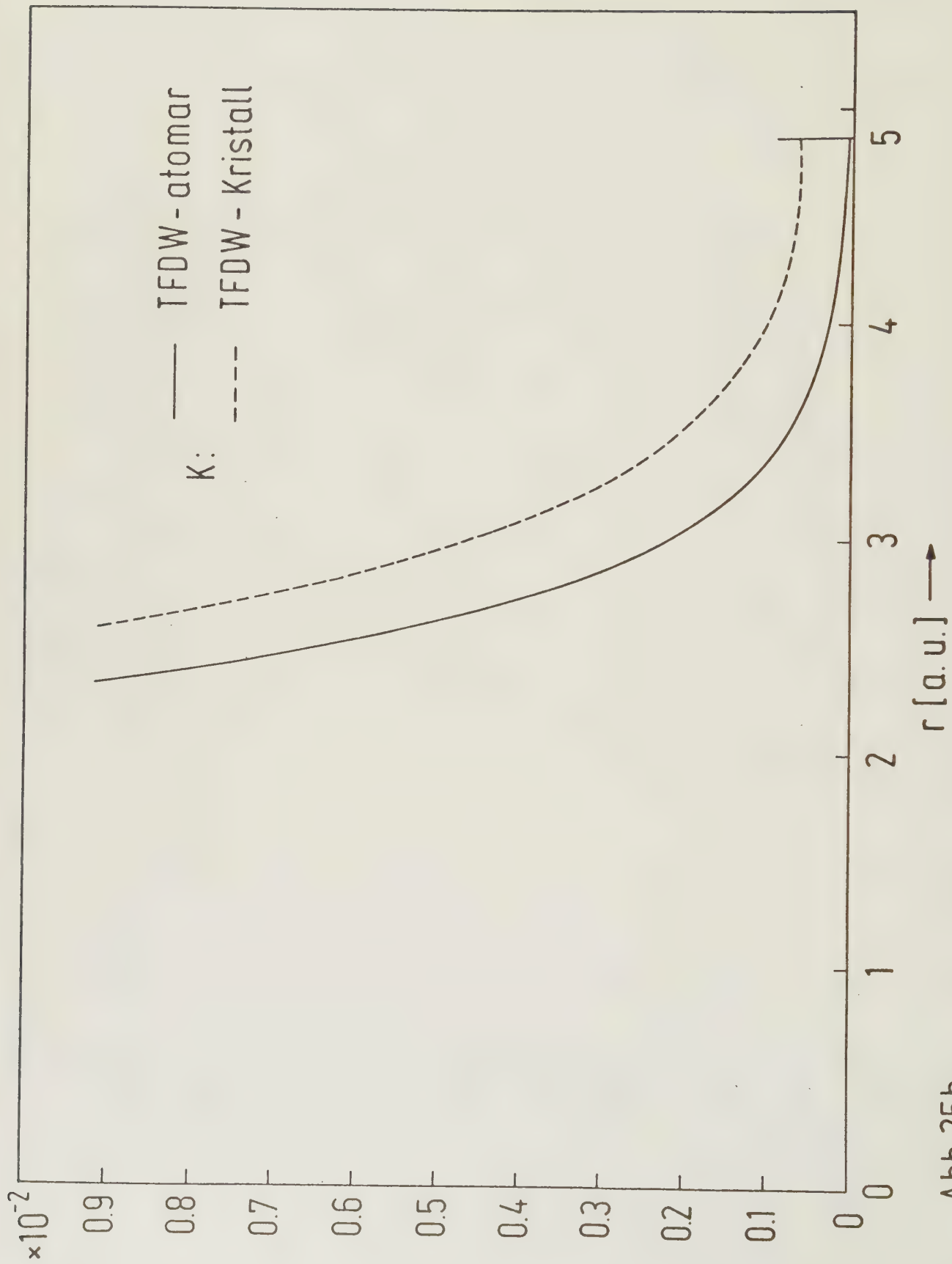


Abb. 25b

VII. Zusammenfassung und Ausblick

In der vorliegenden Arbeit ist es gelungen, die 3-dimensionale TF- und TFDW-Gleichung für 3-Zentren Moleküle allgemein zu lösen. Eine physikalisch begründete analytische Approximation der Potentiale wird angegeben. Als direkte Anwendungen sind die elektronischen Dichten und Gesamtenergien ermittelt worden, die für das TFDW-Modell relativ gut mit LCAO-Rechnungen übereinstimmen.

Für die Zukunft könnte man zum einen an die Berechnung elektronischer Dichteverteilungen für komplexere molekulare Systeme denken (z.B. Moleküle mit besonderen Symmetrieeigenschaften wie Benzol). Dazu müssen im Rahmen der hier diskutierten statistischen Modelle keine prinzipiellen Probleme mehr gelöst werden. Auf der anderen Seite ist eine Erweiterung des TFDW-Modells durch Berücksichtigung zusätzlicher Terme in der Gradienten-Entwicklung von Interesse. Die resultierenden elektronischen Dichten könnten mit solchen aus Elektronen-Streuexperimenten verglichen werden.

Zur Berechnung molekularer Eigenschaften wie Bindungsenergien, elektrische und magnetische Momente etc. muß die Schrödinger-Gleichung mit einem effektiven Potential gelöst werden, dessen Struktur diskutiert wird. Für 2-Zentren-Systeme ist dies bereits gelungen [40], der Vergleich mit entsprechenden HF-Resultaten fällt sehr zufriedenstellend aus.

In einem zweiten Teil der Arbeit wird die statistische Theorie auf einfache Festkörper (Metalle) angewandt. Die Einheitszelle des Gitters wird in einer ersten Näherung durch eine volumengleiche Kugel approximiert (sphere approximation). Dadurch läßt sich die gitterperiodische Randbedingung geschlossen formulieren. Die TF- und TFDW-Gleichung wird mit dieser Randbedingung gelöst; auch hier wird eine geeignete analytische Darstellung der Resultate angegeben. Ein Vorteil gegenüber konventionellen Pseudopotential-Methoden ist, daß hier kein Fit an experimentelle Daten nötig ist.

Um allerdings die Effizienz der TF-Modelle für Festkörper mit Pseudopotential-Rechnungen vergleichen zu können, ist zunächst

die Lösung der Schrödinger-Gleichung mit dem ermittelten effektiven Potential von großem Interesse (Vergleich der Bandenstruktur etc.).

Ein anderer wichtiger Anwendungsbereich liegt in der theoretischen Berechnung von Oberflächen-Effekten. Auch hier liefert das statistische Modell einen möglichen Zugang, der keine grundsätzlichen Schwierigkeiten mehr bereitet.

VIII. Anhang A

In unserem speziellen Beispiel (3.31) werden folgende Variablen-Transformationen benutzt:

$$\begin{aligned}x(s) &= e^{g(s)^{1/p}} & \text{bzw.} & \quad s(x) = \left(\frac{\ln x}{g}\right)^p, \quad g < 0 \\y(\theta) &= e^{k\theta} - 1 & \text{bzw.} & \quad \theta(y) = \frac{1}{k} \ln(1+y) \\z(\varphi) &= a\varphi^2 + b\varphi & \text{bzw.} & \quad \varphi(z) = -\frac{b}{2a} + \frac{1}{2a} \sqrt{b^2 + 4az}\end{aligned} \quad (3.40)$$

Die zunächst noch freien Parameter g, p, k, a, b wählt man unter den 3 Gesichtspunkten aus:

- (i) Die Funktionswerte von x, y, z sollen jeweils im Intervall $[0, 1]$ liegen
- (ii) Die Randbedingungen müssen verwertbar sein, d.h. die 3 Zentren müssen auf Netzkpunkte fallen
- (iii) Der mit der Einführung von Differenzen-Quotienten verbundenen Fehler soll möglichst gering bleiben, d.h. in Gebieten mit starker Fluktuation von ϕ benötigt man dicht-liegende Netzkpunkte (in Kernnähe), während für den asymptotischen Bereich, in dem ϕ praktisch konstant ist, ein grobmaschiges Netz ausreicht. Dadurch wird gleichzeitig eine physikalisch vernünftige Informationsdichte erreicht.

Die Netzkpunkte (x_i, y_j, z_l) werden definiert durch die Forderung:

$$\begin{aligned}x_i &= n_i \cdot \Delta_x \quad \text{mit} \quad \Delta_x = \frac{1}{N_x}, \quad n_i = 0, 1, \dots, N_x \\y_j &= n_j \cdot \Delta_y \quad \text{mit} \quad \Delta_y = \frac{1}{N_y}, \quad n_j = 0, 1, \dots, N_y \\z_l &= n_l \cdot \Delta_z \quad \text{mit} \quad \Delta_z = \frac{1}{N_z}, \quad n_l = 0, 1, \dots, N_z\end{aligned} \quad (3.41)$$

wobei N_x, N_y, N_z die Anzahl der Netzkpunkte in der jeweiligen Richtung festlegt. Um die Forderung (ii) zu erfüllen, müssen

die Randbedingungen (3.21) in das (x,y,z) Koordinaten-System umgeschrieben werden. Die 3 Zentren werden in Kugelkoordinaten durch die Vektoren $(r = 0, \theta, \varphi)$, $(d, \pi/2, 0)$ und $(\sqrt{b^2+c^2}, \pi/2, \varphi_0)$ definiert, mit $\varphi_0 := \arctan \frac{c}{b}$. Wendet man darauf die Transformationen (3.40) an, so erhält man die Kernorte im neuen Koordinaten-System:

$$\begin{aligned} \text{Zentrum 1: } (x = 1, y, z) & \text{ entspricht Netzkpunkt } (N_x, j, l), \\ & j, l \text{ beliebig} \\ \text{Zentrum 2: } (e^g, 1, 0) & \text{ entspricht Netzkpunkt } (N_{S_1}, N_Y, 1) \\ \text{Zentrum 3: } (e^{g(\frac{\sqrt{b^2+c^2}}{d})^{1/p}}, 1, a\varphi_0^2 + b\varphi_0) & \quad (3.42) \\ & \text{entspricht Netzkpunkt } (N_{S_2}, N_Y, N_\varphi) \end{aligned}$$

Die Transformationsgleichung $y(\theta)$ wird also nur durch Forderung (i) eingeschränkt. (iii) ist erfüllt, da die Informationsdichte in der Umgebung der Molekülebene $y \equiv 1$ maximal wird. Aus (i) folgt:

$$k = \frac{2}{\pi} \ln 2 \quad (3.43)$$

Für $z(\varphi)$ müssen die beiden Bedingungen

$$\begin{aligned} \Delta_z \cdot N_\varphi &= a\varphi_0^2 + b\varphi_0 \\ 1 &= 4\pi^2 a + 2\pi b \end{aligned} \quad (3.44)$$

erfüllt sein, wobei die natürliche Zahl N_φ die Lage des 3. Zentrums in φ -Richtung definiert. Daraus folgt für die beiden Parameter:

$$\begin{aligned} a &= \frac{1}{2\pi(2\pi - \varphi_0)} - \frac{N_\varphi}{N_z \varphi_0 (2\pi - \varphi_0)} \\ b &= \frac{1}{2\pi} - 2\pi a \end{aligned} \quad (3.45)$$

Da man gerne im "linearen Bereich" der Abbildung arbeitet, wählt man zweckmäßigerweise N_φ so, daß gilt

$$N_\varphi \approx \frac{N_z \varphi_0}{2\pi} \quad (3.46)$$

Um der Forderung (ii) gerecht zu werden, muß die Funktion $x(s)$ die beiden Gleichungen

$$\begin{aligned} x(s_1) &= \frac{N_{S_1}}{N_x} = e^{g(s_1)^{1/p}} \\ x(s_2) &= \frac{N_{S_2}}{N_x} = e^g \end{aligned} \quad (3.47)$$

erfüllen. Daraus folgt direkt

$$\begin{aligned} g &= \ln\left(\frac{N_{S_2}}{N_x}\right) \\ p &= \frac{\ln(s_1)}{\ln\left[\frac{N_{S_1}}{\ln\left(\frac{N_{S_1}}{N_x}\right)}\right]} = \frac{\ln\left(\frac{\sqrt{b^2+c^2}}{d}\right)}{\ln\left[\frac{N_{S_1}}{\ln\left(\frac{N_{S_1}}{N_x}\right)}\right]} \end{aligned} \quad (3.48)$$

Die Wahl von N_{S_1} und N_{S_2} erfolgt unter Berücksichtigung von (iii). Hier taucht allerdings eine in der Natur der Kugelkoordinaten liegende Schwierigkeit auf: Der Gradient von ϕ hat Maxima in der Nähe der 3 Zentren, aber nur in der Umgebung des im Ursprung liegenden Zentrums ist das Netz fein genug. Ein Ausweg wäre, den Koordinaten-Ursprung in den geometrischen Mittelpunkt des Moleküls zu legen. Es zeigt sich aber, daß bei ähnlichen Transformationen (3.40) die Informationsdichte nur im Innern des Moleküls ausreichend ist. Die direkte Umgebung der 3 Zentren dagegen ist wesentlich unterrepräsentiert. Hier wird deshalb eine andere Alternative gewählt: Das Verfahren wird dreimal hintereinander durchgeführt, wobei jeweils 1 Zentrum im Ursprung liegt. Damit können die Bereiche, in denen ϕ im ersten Durchlauf "falsch", d.h. zu grob genähert, ist, durch die entsprechenden Bereiche des 2. und 3. Laufes ersetzt werden. Illustriert am Beispiel SO_2 :

1. Durchlauf mit S im Ursprung

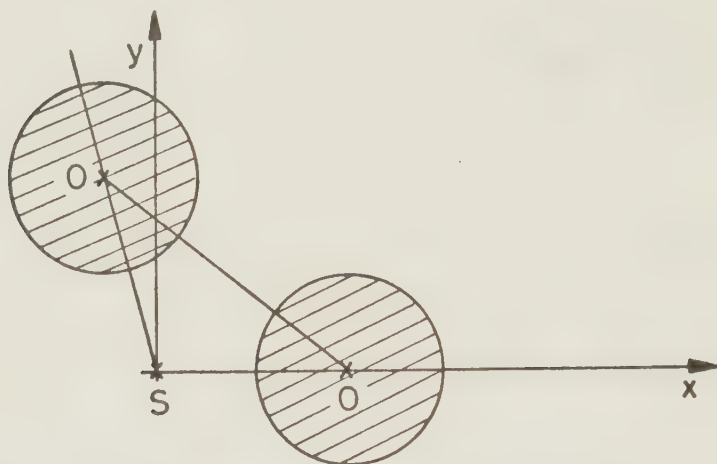


Abb. 3a

Die Lösung in den schraffierten Gebieten muß im 2. Durchlauf verbessert werden.

2. Durchlauf mit O im Ursprung

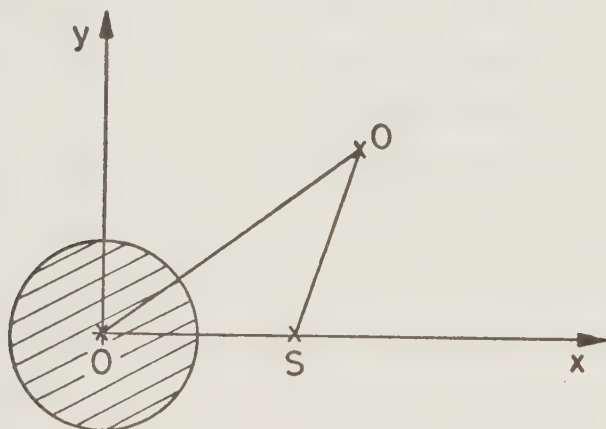


Abb. 3b

(Ein 3. Lauf ist hier aus Symmetriegründen überflüssig.)

Einzig verbleibende Schwierigkeit ist das "Aneinanderstückeln" der einzelnen Bereiche. Es hat sich im Verlauf der Rechnungen gezeigt, daß beim Vergleich der äquivalenten Lösungswerte der kleinere auch der jeweils "bessere" ist (bei der hier benutzten Anfangs-Näherung). Das Diagramm in Abb. 4 zeigt einen Vergleich der Lösungen für die beiden SO_2 -Konstellationen entlang der $\overline{\text{SO}}$ -Achse. Die Asymptotik stimmt gut überein, woraus man schließen kann, daß der "falsche Bereich" nur lokalen Einfluß hat. Um die Lösungen direkt miteinander vergleichen zu können, muß

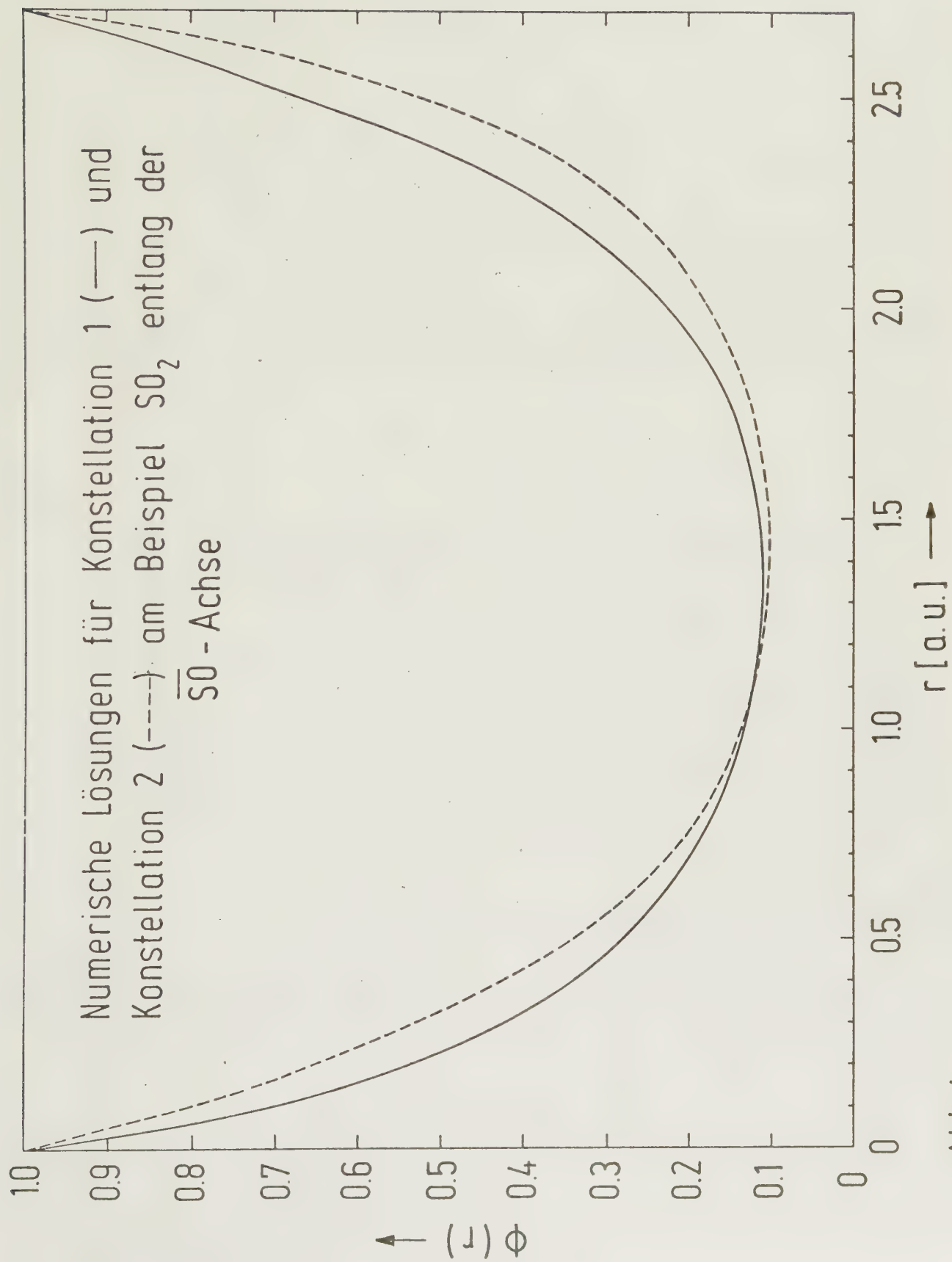


Abb. 4

man allerdings noch eine recht komplizierte 3-dimensionale Interpolation durchführen, da die beiden Konstellationen mit verschiedenen Netzen arbeiten. Ein weiterer Test für die Qualität der Lösungsfunktion besteht in 1-Zentren Test-Läufen. Dazu werden 2 Ladungszahlen Null gesetzt, die Rechnung aber 3-dimensional durchgeführt. Da die 1-Zentren Abschirmfunktion genau bekannt ist (siehe Kap. III.1), ist dies ein gutes Kriterium für die Qualität der 3-dimensionalen Rechnung. Anhand dieses Vergleiches werden auch die Zahlen N_{S_1} und N_{S_2} gewählt.

Damit sind alle Parameter der Gleichungen (3.40) bestimmt und die DGl. (3.31) kann in das neue Koordinaten-System transformiert werden. Für die Differentiale ergibt sich der Zusammenhang:

$$\begin{aligned}\frac{\partial}{\partial s} &= \frac{x \ln x}{p s} \frac{\partial}{\partial x} & (3.49) \\ \frac{\partial^2}{\partial s^2} &= \frac{x \ln x}{p^2 s^2} (\ln x + 1-p) \frac{\partial}{\partial x} + \left(\frac{x \ln x}{p s}\right)^2 \frac{\partial^2}{\partial x^2} \\ \frac{\partial}{\partial \theta} &= k(y+1) \frac{\partial}{\partial y} \\ \frac{\partial^2}{\partial \theta^2} &= k^2 (y+1) \frac{\partial}{\partial y} + k^2 (y+1)^2 \frac{\partial^2}{\partial y^2} \\ \frac{\partial}{\partial p} &= \sqrt{b^2+4az} \frac{\partial}{\partial z} \\ \frac{\partial^2}{\partial p^2} &= 2a \frac{\partial}{\partial z} + (b^2+4az) \frac{\partial^2}{\partial z^2}\end{aligned}$$

Damit lautet die transformierte DGl. (3.31):

$$F_1 \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} + F_2 \frac{\partial \phi}{\partial x} + F_3 \frac{\partial^2 \phi}{\partial z^2} + F_4 \frac{\partial \phi}{\partial z} + F_5 \frac{\partial^2 \phi}{\partial y^2} + F_6 \frac{\partial \phi}{\partial y} + F_7 \phi^{3/2} = 0 \quad (3.50)$$

mit den Funktionen $F_i(x, y, z)$:

$$\begin{aligned}F_1 &= \left(\frac{x \ln x}{p}\right)^2 \left(\frac{f_1}{s^2}\right) \\ F_2 &= \frac{x \ln x}{p^2} (\ln x + 1-p) \left(\frac{f_1}{s^2}\right) + \frac{x \ln x}{p} \left(\frac{f_2}{s}\right)\end{aligned}$$

$$F_3 = (4az+b^2) f_3$$

$$F_4 = 2a f_3 + \sqrt{b^2+4az} f_4$$

$$F_5 = k^2 (y+1)^2 \left(\frac{f_1}{s^2}\right)$$

$$F_6 = k^2 (y+1) \left(\frac{f_1}{s^2}\right) + k(y+1) f_6$$

$$F_7 = f_7$$

Wie bereits erwähnt, benötigt man noch die Funktionswerte ϕ auf der Oberfläche des Würfels, da hier nicht relaxiert werden kann. Auf den beiden Flächen $x \equiv 0$ und $x \equiv 1$ ist ϕ durch die Randbedingung (3.20) bzw. (3.21) vorgegeben:

$$\begin{aligned} \phi(x=0) &= 0 \\ \phi(x=1) &= 1 \end{aligned} \tag{3.51}$$

Auf den Begrenzungsflächen in z-Richtung nutzt man die Periodizität von ϕ bzgl. φ aus:

$$\phi(\varphi) = \phi(\varphi + 2\pi) \tag{3.52}$$

Daraus folgt, daß man diese Randpunkte gleichberechtigt relaxieren kann, indem man die künstlichen Netzkpunkte (n,m,N_z+1) und $(n,m,-1)$ einführt, auf denen ϕ die Werte

$$\phi(n,m,N_z+1) = \phi(n,m,1) \tag{3.53}$$

$$\phi(n,m,-1) = \phi(n,m,N_z-1) ; n,m \text{ beliebig}$$

annimmt. Analog relaxiert man die Randpunkte für $y \equiv 1$ unter Ausnutzung der Spiegelsymmetrie bzgl. der Molekül-Ebene (3.22).

$y \equiv 0$, d.h. $\theta \equiv 0$, ist die einzige Fläche, die nicht direkt durch Randbedingungen oder Symmetrieüberlegungen festgelegt ist. Hier hilft man sich mit einer arithmetischen Mittelung über die benachbarten Punkte. $\theta \equiv 0$ entspricht der positiven z-Achse, man mittelt also günstigerweise über alle Punkte,

die auf dem jeweils kleinsten Kreis um die z-Achse liegen (Abb. 5), d.h.

$$\phi(r_i, \theta_1=0, \varphi_1) = \frac{1}{N_z} \sum_1 \phi(r_i, \theta=\theta_2, \varphi_1) \quad (3.54)$$

bzw.

$$\phi(x_i, y=0, z_1) = \frac{1}{N_z} \sum_1 \phi(x_i, \Delta_y, z_1)$$

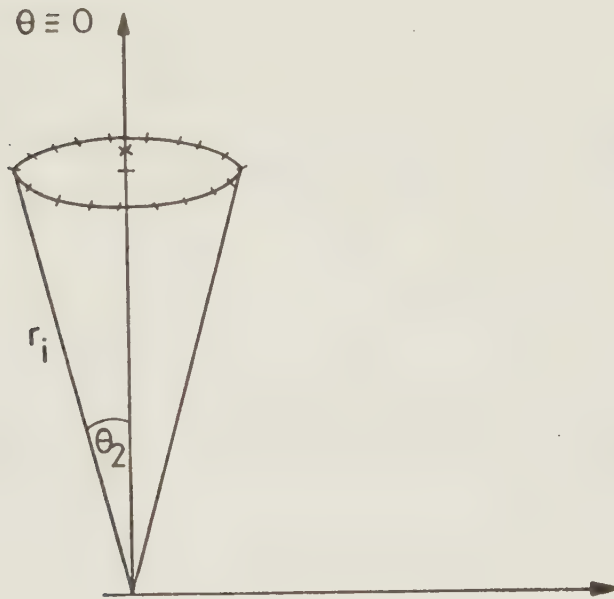


Abb. 5

Die Erfüllung der Bedingungen (3.53) und (3.54) muß nach jeder Iteration garantiert sein.

Spezielle numerische Probleme

Eine große Schwierigkeit bereitet bei jeder numerischen Methode zur Lösung von Differentialgleichungen die Wahl des Netzes. Der qualitative Aspekt ist bereits mit der geeigneten Vorgabe der Transformations-Gleichungen (3.40) diskutiert worden. Quantitativ hat sich bei verschiedenen Testläufen ergeben, daß eine Netzgröße von $31 \times 10 \times 31$ Punkten (Reihenfolge r, θ, φ) optimal ist. Die Verbesserungen, die aus einer weiteren Vergrößerung des Netzes resultieren, sind minimal und stehen in keinem Vergleich zu dem damit verbundenen Zu-

wachs an Rechenzeit und Speicherplatz. Das gesamte Relaxations-Programm benötigt bei dieser Netzgröße einen Speicherplatz von ca. 1.5 Mega B. Die Rechenzeit beträgt ungefähr 1.3 sec./Iteration. Als Konvergenz-Kriterium wird das Maximum der relativen Änderung eines Funktionswerts gegenüber der letzten Iteration $\delta_{\max}$ genommen (3.39), das kleiner als 10^{-5} sein soll. Hier liegt auch das größte numerische Problem der Relaxations-Methode: Es zeigt sich, daß dieses Verfahren wesentlich zu langsam konvergiert. Nach 600 Iterationen beträgt δ_m immer noch $1.5 \cdot 10^{-3}$. Das entspricht einer Rechenzeit von ca. 800 sec. δ_m muß aber um 2 weitere Zehner-Potenzen gesenkt werden, bevor sich die Lösung stabilisiert. Das bedeutet in etwa einen zeitlichen Mehraufwand des Faktors 3. Daraus folgt, daß dieses Verfahren allein aus ökonomischen Gründen in dieser Form für ein 3-dimensionales Problem nicht akzeptabel ist.

Deshalb wird hier mit einer speziellen Methode der Konvergenz-Beschleunigung gearbeitet. Dazu werden nach jeweils einer bestimmten Anzahl N_{KB} von Iterationen die Näherungs-Lösungen $\phi^{(n)}$ gespeichert. Man beschafft sich auf diese Weise 4 Näherungen, die hier $\phi(1)$, $\phi(2)$, $\phi(3)$, $\phi(4)$ bezeichnet werden. Um eine Voraussage über das asymptotische Verhalten von ϕ aus diesen 4 Informationen zu gewinnen, wird eine funktionale Abhängigkeit $\phi(x)$ der Form

$$\phi(x) = a_0 + \frac{a_1}{x} + \frac{a_2}{x^2} + \frac{a_3}{x^3} \quad (3.55)$$

angenommen, wobei x ein Maß für die Anzahl der Iterationen ist, die in Einheiten von N_{KB} gemessen wird. Aus den bekannten Funktionswerten $\phi(1), \dots, \phi(4)$ lassen sich die Parameter a_i berechnen. Von Interesse ist nur der Wert für a_0 , da gilt

$$a_0 = \lim_{x \rightarrow \infty} \phi(x) \quad , \quad (3.56)$$

d.h. a_0 repräsentiert den gesuchten asymptotischen Funktionswert von ϕ . Für a_0 ergibt sich der Zusammenhang:

$$a_0 = -\frac{1}{6} \phi(1) + 4 \phi(2) - \frac{27}{2} \phi(3) + \frac{32}{3} \phi(4) \quad (3.57)$$

Nach dieser Berechnungs-Vorschrift wird nach jeweils $(4 \times N_{KB})$ Iterationen für sämtliche Netzkpunkte eine asymptotische Näherung gemacht, mit der gleichberechtigt weitergerechnet wird.

Im Verlauf der Rechnungen hat sich gezeigt, daß für $N_{KB} = 8$ die größte Konvergenz-Beschleunigung resultiert. Das Diagramm in Abb. 6 demonstriert für einen beliebig gewählten Netzkpunkt den Unterschied zwischen konventioneller Relax-Methode und der neuen konvergenz-beschleunigten Methode. Man erkennt deutlich die Sprünge, die alle (4×8) Iterationen auftreten und den an sich langwierigen Konvergenz-Prozeß entscheidend verkürzen. Jetzt benötigt das gesamte 3-Zentren Programm nur noch ca. 200 Iterationen; das entspricht einer Genauigkeit $\delta_m = 10^{-5}$ und einer Rechenzeit von ca. 250 sec.

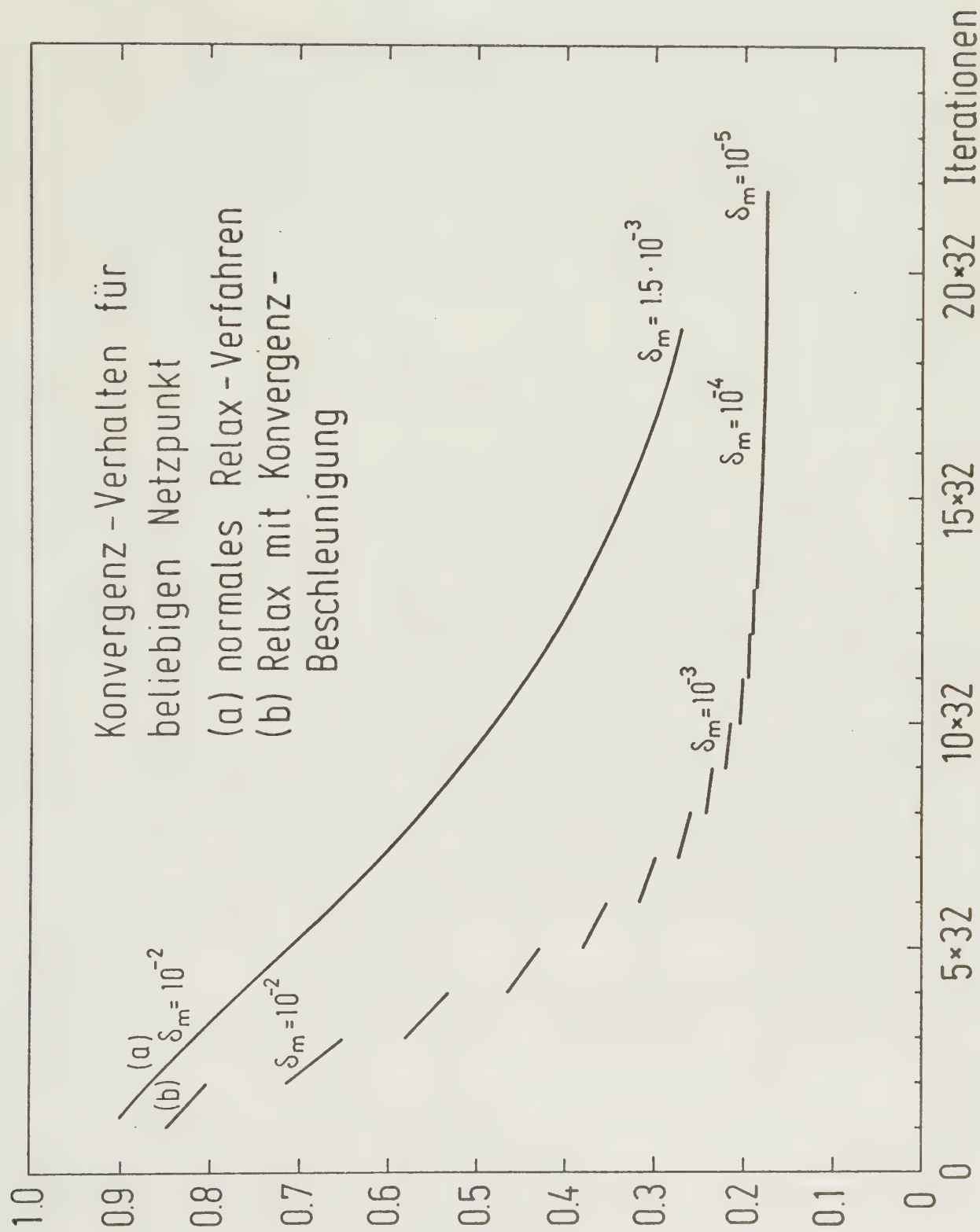


Abb. 6

Diskussion der Anfangsnäherung

Zur Durchführung des Relaxations-Verfahrens benötigt man noch eine Anfangsnäherung für die Lösungsfunktion ϕ . Obwohl die Startwerte im Prinzip beliebig gewählt werden können, ist es vorteilhaft, sie möglichst schon nahe der Lösung vorzugeben. Dadurch spart man einerseits Rechenzeit und verringert die Gefahr, in eine "Scheinlösung" der DGL. zu rutschen. Deshalb wird hier eine 3-dimensionale Erweiterung des von Eichler und Wille benutzten VS-Modells [2,31] als Anfangsnäherung zugrunde gelegt. Die Gleichungen (3.14), (3.15) werden völlig analog übertragen:

$$V_{VS} = \frac{Z_1}{r_1} \phi(r_1) + \frac{Z_2}{r_2} \phi(r_2) + \frac{Z_3}{r_3} \phi(r_3) \quad (3.58)$$

mit

$$\phi(r_i, \alpha_i) = \frac{1 - p_i}{k_i d_i (e^{r_i/d_i - 1} + 1)} + p_i, \quad i=1,2,3$$

$$\alpha_i = \{k_i, d_i, p_i\}$$

Für die Koeffizienten $\alpha_i(r_i, R_i)$, die im 3-dimensionalen Fall von allen 3 internuklearen Abständen R_i abhängen, wird folgende Form vorgeschlagen:

$$\alpha_i(r_i) = \frac{\lambda^2 \cdot \alpha_i^{[i]} + k \cdot \alpha_i^{[i+j,1]} \left(\frac{r_i}{R_{ij}}\right)^2 + k \cdot \alpha_i^{[i+1,j]} \left(\frac{r_i}{R_{il}}\right)^2}{\lambda^2 + k \cdot \left(\frac{r_i}{R_{ij}}\right)^2 + k \cdot \left(\frac{r_i}{R_{il}}\right)^2}, \quad (3.59)$$

$(i,j,l) \in \text{Permutationen } [1,2,3]$

R_{ij} - Abstand zwischen den Zentren Z_i und Z_j ,

$$k = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} [1 - e^{-\alpha R_1 R_2 R_3}], \quad \alpha > 0 \text{ beliebig wählbar}$$

Dabei bedeutet $\alpha_i^{[n]}$ der Wert des Parameters α_i nach Green, Sellin und Zachor [32,33,49] für 1 Zentrum mit Ladungszahl Z_n . $\alpha^{[i+j,1]}$ steht für ein interpoliertes α_i zwischen den Grenzfällen $\alpha_i^{[i+j]}$ und $\alpha_i^{[i+j+1]}$; die Interpolation wird wieder nach dem Hund'schen Verfahren durchgeführt:

$$\alpha_i^{[i+j,1]} = \frac{\alpha_i^{[i+j]} \cdot \lambda^2 + \alpha_i^{[i+j+1]} \left(\frac{r_i}{R_{j1}}\right)^2}{\lambda^2 + \left(\frac{r_i}{R_{j1}}\right)^2} \quad (3.60)$$

Die Form der Koeffizienten (3.59) ist so vorgegeben worden, daß sich für die verschiedenen möglichen Grenzwerte von "separated atoms" und "united atoms" die richtigen Parameterwerte nach Green et al. bzw. Eichler, Wille ergeben. Im einzelnen sind folgende Grenzwert-Bedingungen erfüllt:

$$(i) \quad \lim_{r_i \rightarrow 0} \alpha_i(r_i) = \alpha_i^{[i]}, \quad i=1,2,3 \quad (3.61)$$

d.h. für $r_i \rightarrow 0$ wird wie erwartet nur noch das i. Zentrum "gesehen".

$$(ii) \quad \lim_{r_i \rightarrow \infty} \alpha_i(r_i) = \alpha_i^{[1+2+3]} \quad (3.62)$$

für sehr große Abstände wird das Molekül wie ein "united atom" mit der Gesamtladung $(Z_1+Z_2+Z_3)$ gesehen.

$$(iii)(a) \quad \lim_{R_{12} \rightarrow 0} \alpha_i(r_i) = \alpha_i^{[1+2,3]} \quad (3.63)$$

Die Forderung $R_{12} \rightarrow 0$ bedeutet, daß ein 2-Zentren Molekül mit den Ladungen (Z_1+Z_2) und Z_3 betrachtet wird. Die Koeffizienten müssen daher in die Eichler-Wille-Koeffizienten $\alpha_i^{[1+2,3]}$ nach Gleichung (3.60) übergehen. Für α_1, α_2 läßt sich (3.63) leicht überprüfen; für α_3 gilt:

$$\lim_{R_{12} \rightarrow 0} \alpha_3(r_3) = \frac{\alpha_3^{[3]} \lambda^2 + 2k(\alpha_3^{[3+1,2]} + \alpha_3^{[3+2,1]}) \left(\frac{r_3}{R_{13}}\right)^2}{\lambda^2 + 2k \left(\frac{r_3}{R_{13}}\right)^2} \quad (3.64)$$

Weiterhin ergibt

$$\lim_{R_{12} \rightarrow 0} \alpha_3^{[3+1,2]} = \lim_{R_{12} \rightarrow 0} \alpha_3^{[3+2,1]} = \alpha_3^{[1+2+3]} \quad (3.65)$$

nach (3.60) und

$$\lim_{R_{12} \rightarrow 0} k(R_1, R_2, R_3) = \frac{1}{2} \quad (3.66)$$

Daraus folgt für (3.64):

$$\lim_{R_{12} \rightarrow 0} \alpha_3(r_3) = \frac{\alpha_3^{[3]} \lambda^2 + \alpha_3^{[1+2+3]} \left(\frac{r_3}{R_{13}}\right)^2}{\lambda^2 + \left(\frac{r_3}{R_{13}}\right)^2} = \alpha_3^{[1+2,3]}$$

nach Definition (3.60) q.e.d.

Analog gilt auch

$$(iii)(b) \quad \lim_{R_{23} \rightarrow 0} \alpha_i(r_i) = \alpha_i^{[2+3,1]} \quad (3.67)$$

$$(iii)(c) \quad \lim_{R_{13} \rightarrow 0} \alpha_i(r_i) = \alpha_i^{[1+3,2]}$$

$$(iv) \quad \lim_{R_{12}, R_{13}, R_{23} \rightarrow 0} \alpha_i(r_i) = \alpha_i^{[1+2+3]} \quad (3.68)$$

Hier fallen alle 3 Zentren zusammen und die Koeffizienten werden einfache atomare Koeffizienten

$$(v) \quad \begin{aligned} \lim_{R_{12}, R_{23} \rightarrow \infty} \alpha_1(r_1) &= \alpha_1^{[1,3]}(r_1) \\ \lim_{R_{12}, R_{23} \rightarrow \infty} \alpha_2(r_2) &= \alpha_2^{[2]}(r_2) \\ \lim_{R_{12}, R_{23} \rightarrow \infty} \alpha_3(r_3) &= \alpha_3^{[3,1]}(r_3) \end{aligned} \quad (3.69)$$

Dies ist der Grenzfall eines 2-Zentren Moleküls (Z_1, Z_3) und eines im "unendlichen" Abstand befindlichen Atoms Z_2 . Beide Systeme können sich nicht gegenseitig beeinflussen. Die resultierenden Forderungen (3.69) sind erfüllt, da für diesen Grenzfall

$$\lim_{R_{12}, R_{23} \rightarrow \infty} (k) = 1$$

Entsprechend gelten auch die Forderungen für die beiden anderen möglichen Kombinationen eines Atoms und eines 2-Zentren Moleküls.

Damit ist gezeigt, daß (3.59) ein physikalisch sinnvoller Ansatz für die Erweiterung des VS-Modells ist. Das Diagramm Abb. 7 zeigt einen Vergleich dieser VS-Abschirmfunktion ϕ_{VS} mit der numerischen Lösung durch die Relax-Methode. Man erkennt, daß die funktionale Abhängigkeit $\phi_{VS}(r)$ relativ gut mit ϕ_{TF} übereinstimmt, so daß ϕ_{VS} eine gute Anfangsnäherung darstellt. Wie auch schon von Groß und Dreizler [1] für 2-Zentren Systeme demonstriert, zeigt der VS-Ansatz eine falsche Asymptotik. Man kann zeigen, daß ϕ_{VS} wie $\frac{1}{r}$ abfällt und damit schon die Qualität eines effektiven Potentials hat. Als Lösung der TF-Gleichung ist sie allerdings wenig geeignet.

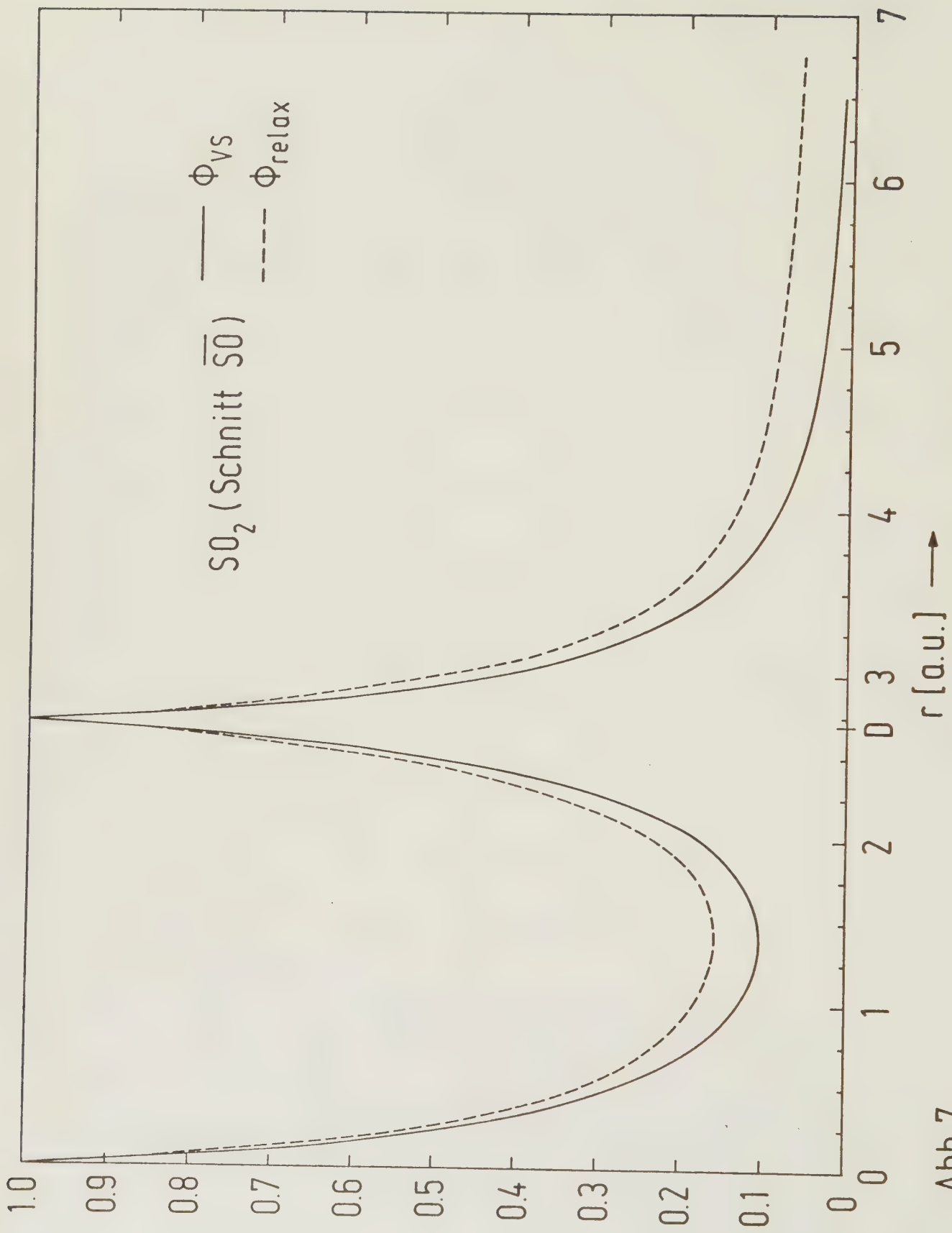


Abb.7

Anhang B

IV.3 Lösungsverfahren, spezielle numerische Probleme

Bei der Berechnung des Integrals (4.15) wird ein 3-dimensionales numerisches Gauss-Integrationsverfahren benutzt. Dazu werden Transformationen $\xi(r)$, $\eta(\theta)$, $\zeta(\varphi)$ eingeführt, deren Wertebereiche im Einheitsintervall $[0,1]$ liegt. Anwendung der Gauss'schen Formel ergibt dann [38]:

$$\begin{aligned} I &= \int_{r=0}^{\infty} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} f(r, \theta, \varphi) \, dV(r, \theta, \varphi) \\ &= \int_{\xi=0}^1 \int_{\eta=0}^1 \int_{\zeta=0}^1 f(r(\xi), \theta(\eta), \varphi(\zeta)) \, dV'(\xi, \eta, \zeta) \\ &\approx \sum_{i=1}^{N_i} \sum_{j=1}^{N_j} \sum_{l=1}^{N_l} f(r(\xi_i), \theta(\eta_j), \varphi(\zeta_l)) w_i w_j w_l, \end{aligned} \quad (4.26)$$

wobei $f(r, \theta, \varphi)$ für den Integranden aus (4.15) steht, die Stützstellen ξ_i , η_j , ζ_l und die Gewichte w_i , w_j , w_l aus Abramowitz Tab. 25.4 [38] entnommen sind. Die Lage der Zentren wird analog Abb. 1 gewählt. Um möglichst viele Stützstellen im interessanten Gebiet um die Zentren zu erhalten, teilt man den Integrationsbereich in 3 Teilbereiche ein:

- (i) $0 \leq r \leq R_1 = \frac{d}{2}$, die Umgebung des Zentrums, (4.27)
das im Ursprung liegt
- (ii) $R_1 \leq r \leq R_2 = \frac{3}{2} d$, Umgebung der Zentren 2 und 3
(sollten r_2 und r_3 stark voneinander abweichen, kann man diesen Bereich evtl. teilen)
- (iii) $R_2 \leq r \leq R_3$, asymptotischer Bereich; R_3 wird
so gewählt, daß ϕ weit genug
abgefallen ist (hier $\phi(R_3) < 10^{-4}$).

Es hat sich gezeigt, daß im Grenzfall $R_3 \rightarrow \infty$ die numerischen Fehler zu groß werden, so daß hier mit einem endlichen Inte-

grationsbereich gearbeitet wird. Da die Abschirmfunktion exponentiell abfällt, ist dieser Bereich relativ uninteressant.

Im einzelnen werden in den 3 Bereichen folgende Transformationen gewählt:

Bereich 1: $\xi(r) = \frac{r}{R_1}$, $\eta(\theta) = e^{k\theta} - 1$, $\zeta(\varphi) = \frac{\varphi}{2\pi}$

Daraus folgt: $dr = R_1 d\xi$

$$d\theta = \frac{1}{k(1+\eta)} d\eta \quad (4.28)$$

$$d\varphi = 2\pi d\zeta$$

Für das Integral I_1 ergibt sich die Näherung

$$I_1 = \int_{r=0}^{R_1} \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\varphi=0}^{2\pi} f(r, \theta, \varphi) dV(r, \theta, \varphi) \approx \sum_{i,j,l}^{N_{1i}, N_{1j}, N_{1l}} f(r(\xi_{1i}), \theta(\eta_{1j}), \varphi(\zeta_{1l})) w_{1i} w_{1j} w_{1l}$$

mit den Stützstellen und Gewichten

$$\xi_{1i} = \frac{1}{2} x_i + \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad r_{1i} = R_1 \xi_{1i} ,$$

$$w_{1i} = \frac{1}{2} r_{1i}^2 R_1 w_i$$

$$\eta_{1j} = \frac{1}{2} x_j + \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad \theta_{1j} = \frac{1}{k} \ln(1+\eta_{1j}) ,$$

$$w_{1j} = \frac{1}{2} \sin\theta_{1j} \frac{1}{k(1+\eta_{1j})} w_j$$

$$\zeta_{1l} = \frac{1}{2} x_l + \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad \varphi_{1l} = 2\pi \zeta_{1l} , \quad w_{1l} = \pi w_l$$

wobei x_k, w_k die entsprechenden Werte aus Abramowitz 25.4 [38] sind.

Bereich 2: Gegenüber (4.28) wird nur die Transformation $\xi(r)$ geändert:

$$\xi(r) = \frac{r - R_1}{R_2 - R_1}$$

Damit folgt für die Stützstellen und Gewichte:

$$\xi_{2i} = \frac{1}{2} x_i + \frac{1}{2} \quad \text{bzw.} \quad r_{2i} = (R_2 - R_1) \xi_{2i} + R_1$$

$$w_{2i} = \frac{1}{2} r_{2i}^2 (R_2 - R_1) w_i$$

Bereich 3: Auch hier nur Modifikation der ξ -Transformation:

$$\xi(r) = \frac{r - R_2}{R_3 - R_2} \quad \text{mit}$$

$$w_{3i} = \frac{1}{2} r_{3i}^2 (R_3 - R_2) w_i$$

Spezielle numerische Probleme

Als optimale Stützstellenzahl erwies sich ein Netz von $(8 \times 4 \times 4)$ Stützstellen für die Variablen (r, θ, φ) in jedem Teilbereich. Eine Vergrößerung auf $(16 \times 8 \times 8)$ Stützstellen verändert den Wert des Integrals kaum, wird aber zur Kontrolle der Lösungsfunktion nach Eintreten der Konvergenz durchgeführt.

Die eigentliche Optimierung der Parameter des Lösungsansatzes (4.17) erreicht man mit Hilfe einer Evolutionsstrategie [19]. Ausgehend von einem Startvektor $x_0 = (a_1, b_1, \dots)$, der für den Parametersatz der 12 unbekannten Koeffizienten steht, wird der Vektor x_{v+1} nach folgender Vorschrift ermittelt:

$$x_{v+1} = \begin{cases} x_v + z_v(0) & \text{für } I(x_v + z_v(\sigma)) < I(x_v) \\ x_v & \text{sonst} \end{cases} \quad (4.29)$$

Dabei steht $z_v(\sigma)$ für einen Zufallsvektor einer kugelsymmetrischen Gauss-Verteilung mit der Varianz σ . Nach jeder Iteration wird also das Integral (4.15) neu berechnet und nur bei einer Verbesserung wird der neue Parametersatz als Grundlage für die folgenden Iterationen verwandt. Die Konvergenz-Geschwindigkeit dieser Methode hängt wesentlich von der Wahl der Varianz σ ab. Als besonders effektiv hat sich eine dynamische Anpassung von σ erwiesen: nach einer bestimmten Anzahl von

"Verbesserungs-Versuchen" gemäß Schema (4.29) wird ein neuer σ -Wert über die Vorschrift definiert:

$$\sigma_{\text{neu}} = \begin{cases} \sigma \cdot a & \text{für } W > 0.227 \\ \sigma / a & \text{für } W < 0.227 \end{cases} \quad (4.30)$$

W ist die Erfolgsrate:

$$W = \frac{\text{Anzahl der erfolgreichen Versuche}}{\text{Anzahl der Versuche}}$$

Der Beweis dafür, daß gerade 0.227 den kritischen Wert für die Erfolgsrate darstellt, wurde von Rechenberg gebracht. In unserem Fall wird σ nach jeweils 13 Iterationen neu ermittelt, für a hat sich der Wert $a = 1.5$ als optimal erwiesen.

Die Effizienz dieser Evolutions-Strategie hängt vor allem von 2 Punkten ab: einer geeigneten Wahl der Parameter und einer adäquaten Bestimmung von σ . Ist das Minimum des Integrals I als Funktion der Parameter zu flach oder weist die Hyperfläche $I(x)$ lokale Minima auf, so ist der Konvergenz-Prozeß zu langwierig oder die erzielten Resultate entsprechen nicht der gesuchten Lösung.

Betrachtet man das schon diskutierte 3-Zentren Molekül SO_2 , so wird der Parametersatz x nach (4.17) definiert durch

$$x = \{a_S, b_S, c_S, \alpha_S; a_O, b_O, c_O, \alpha_O\} \quad , \quad (4.31)$$

wobei sich die ersten 4 Koeffizienten auf das S-Zentrum, die anderen 4 auf die beiden O-Zentren beziehen. Es zeigt sich jedoch, daß das Integral als Funktion dieser Parameter zu langsam konvergiert und das Minimum sich nicht eindeutig bestimmen läßt. Man erzielt eine 10-fache Konvergenz-Beschleunigung, wenn man statt (4.31) die folgenden 8 Parameter-Kombinationen benutzt:

$$\begin{array}{ll} p_{11} = a_S/100 & p_{21} = a_O/50 \\ p_{12} = b_S - a_S & p_{22} = b_O - a_O \\ p_{13} = c_S/a_S & p_{23} = \frac{c_S}{a_S(b_S - a_S)} + \frac{c_O}{a_O(b_O - a_O)} \\ p_{14} = \alpha_S & p_{24} = \frac{1}{\alpha_S} + \frac{1}{\alpha_O} \end{array} \quad (4.32)$$

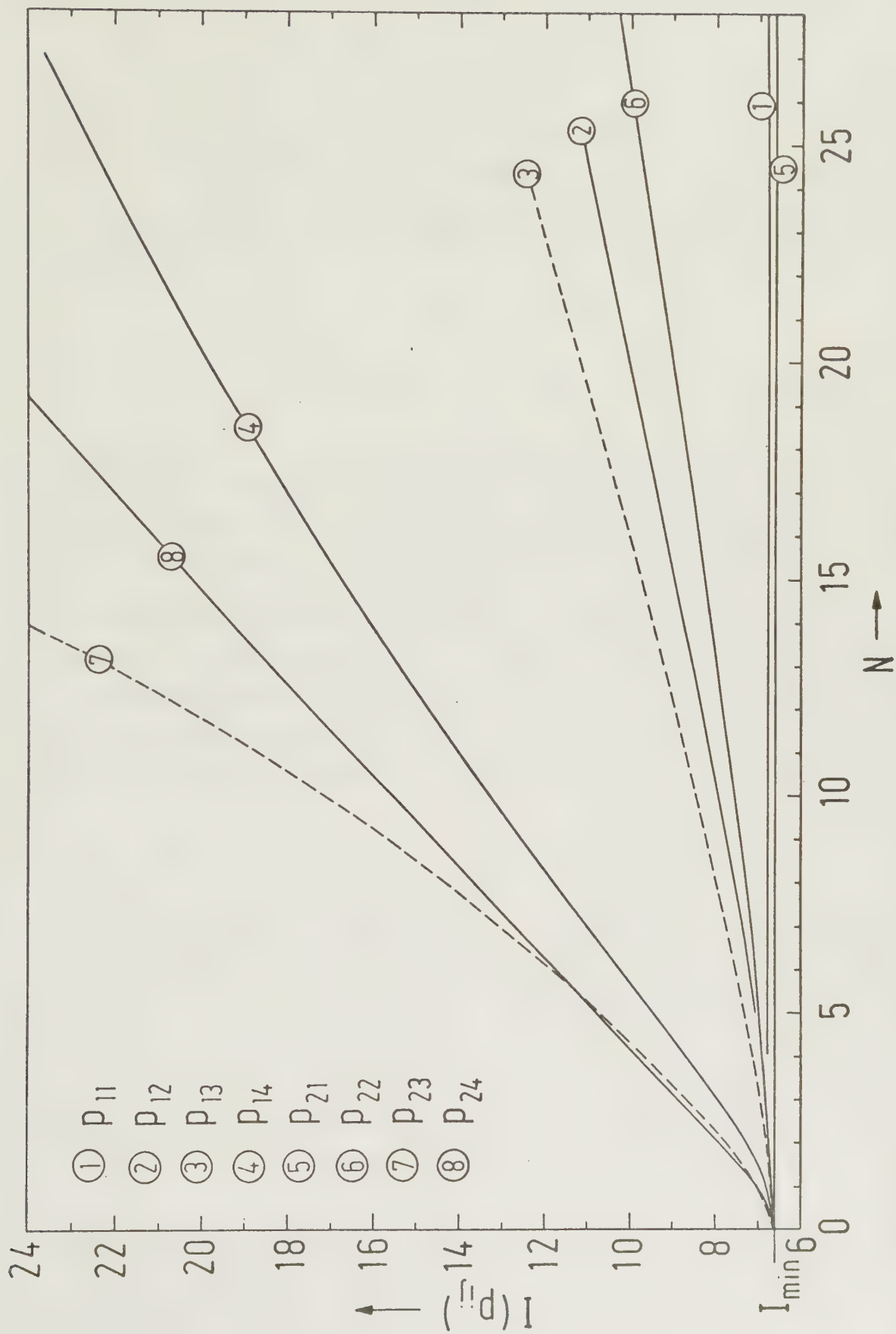


Abb.15

Eine Test-Untersuchung zeigt, daß besonders die Parameter p_{23} und p_{24} , die aus Koeffizienten der beiden Zentren zusammengesetzt sind, das Verfahren günstig beeinflussen. Um den Einfluß dieser 8 Parameter auf das Integral I differenziert zu ermitteln, geht man am besten vom Minimum $I_{\min}$ aus und verändert jeweils nur einen Parameter $p_{i_0 j_0}$. Die daraus resultierenden Kurven $I(p_{i_0 j_0})$ sind in Abbildung 15 aufgetragen. Die Funktionswerte sind berechnet worden für die Parameterwerte

$$p_{ij}^{(N)} = p_{ij}^{(\min)} + 0.1 \cdot N$$

mit $N = 0, 1, 2, \dots$ und $p_{ij}^{(\min)}$ aus Tabelle 2.

Die Funktionen sind in erster Näherung linear, die Steigungen entsprechen dem Einfluß des jeweiligen Parameters auf den Wert des Integrals. Man erkennt, daß die neuen Koeffizienten p_{23} , p_{24} geeignet sind, das Verfahren zu stabilisieren.

Ein zweites Problem stellt die geeignete Wahl der Varianz σ dar. Das ursprüngliche Konzept (4.29) sieht ein für alle Parameter gleiches σ vor. Aus der Abbildung 15 geht allerdings hervor, daß man die Varianz an jeden Parameter individuell anpassen muß, wenn man alle Parameter gleichberechtigt behandeln will, d.h.

$$\sigma \rightarrow \sigma_{ij} = \gamma_{ij} \cdot \sigma \quad (4.33)$$

Die Gewichte γ_{ij} bestimmen sich aus dem Verhältnis der Steigungen der linearisierten Funktionen $I(p_{ij})$ und lauten bis auf einen beliebigen Faktor:

$$\begin{array}{ll} \gamma_{12} = 0.39 & \gamma_{22} = 0.52 \\ \gamma_{13} = 0.32 & \gamma_{23} = 0.09 \\ \gamma_{14} = 0.11 & \gamma_{24} = 0.08 \end{array} \quad (4.34)$$

Da p_{11} und p_{21} praktisch keinen Einfluß auf den Integralwert haben, werden $\gamma_{11} = \gamma_{21} = 1$ gesetzt. Beide Konzepte, sowohl $\gamma_{ij} = 1$ als auch γ_{ij} - variabel nach (4.34), sind ausführlich getestet worden. Weiterhin wurde mit verschiedenen Start-

werten für σ gearbeitet. Als Konvergenz-Kriterium wird benutzt:

$$\sigma_{\text{end}} < 10^{-3}$$

Eine Verringerung von σ_{end} auf 10^{-4} bringt nur noch eine geringfügige Verbesserung des Integralswertes von weniger als 0.1%; die Lösungsfunktion bleibt praktisch konstant. Im Verlauf der Rechnungen haben sich 2 verschiedene Versionen als geeignet erwiesen:

(a) $\gamma_{ij} = 1$ mit $\sigma_{\text{start}} = 0.1$

(b) γ_{ij} - variabel mit $\sigma_{\text{start}} = 0.5$

Welches der beiden Verfahren im einzelnen erfolgreicher ist, hängt stark von der benutzten Anfangsnäherung für die Parameter p_{ij} ab. Als Anfangsnäherung werden die atomaren TFDW-Parameter von Groß [39], aber auch beliebige Werte benutzt, die i.a. bessere Ergebnisse liefern. Es ist gerade bei einem von so vielen Variablen abhängigen Verfahren wichtig, mit vielen verschiedenen Startwerten zu rechnen, um mit Sicherheit ein lokales Minimum auszuschließen.

Anhang C

Berechnung der ersten 4 Ableitungen der Abschirmfunktion (6.23):

$$\phi^{(1)} = \varphi^{(1)} g + g \varphi^{(1)}$$

$$\phi^{(2)} = \varphi^{(2)} g + 2\varphi^{(1)} g^{(1)} + \varphi g^{(2)}$$

allgemein:

$$\phi^{(n)} = \sum_{k=0}^n \binom{n}{k} \varphi^{(n-k)} g^{(k)}$$

Die Ableitungen der freien Abschirmfunktion $\varphi^{(n)}$ berechnen sich zu:

$$\varphi^{(1)} = \frac{a}{N} - \frac{N^{(1)} (1+ar)}{N^2}$$

$$\varphi^{(2)} = - \frac{N^{(2)} (1+ar)}{N^2} - 2 \frac{N^{(1)} a}{N^2} + 2 \frac{N^{(1)^2} (1+ar)}{N^3}$$

$$\begin{aligned} \varphi^{(3)} = & - \frac{N^{(3)} (1+ar)}{N^2} - 3 \frac{N^{(2)} a}{N^2} + 6 \frac{N^{(1)} N^{(2)} (1+ar)}{N^3} \\ & + 6 \frac{N^{(1)^2} a}{N^3} - 6 \frac{N^{(1)^3} (1+ar)}{N^4} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \varphi^{(4)} = & - \frac{N^{(4)} (1+ar)}{N^2} - 4 \frac{N^{(3)} a}{N^2} + 8 \frac{N^{(1)} N^{(3)} (1+ar)}{N^3} \\ & + 24 \frac{N^{(1)} N^{(2)} a}{N^3} + 6 \frac{N^{(2)^2} (1+ar)}{N^3} \\ & - 36 \frac{N^{(1)^2} N^{(2)} (1+ar)}{N^4} - 24 \frac{N^{(1)^3} a}{N^4} \\ & + 24 \frac{N^{(1)^4} (1+ar)}{N^5} \end{aligned}$$

mit $N = 1 + br + cr^2 + dr^2 e^{\alpha r}$

$$N^{(1)} = b + 2cr + e^{\alpha r} (2dr + \alpha dr^2)$$

$$N^{(2)} = 2c + e^{\alpha r} (2d + 4\alpha dr + \alpha^2 dr^2)$$

$$N^{(3)} = e^{\alpha r} (6\alpha d + 6\alpha^2 dr + \alpha^3 dr^2)$$

$$N^{(4)} = e^{\alpha r} (12\alpha^2 d + 8\alpha^3 dr + \alpha^4 dr^2)$$

Die Ableitungen der Modulationsfunktion $g(r)$ lauten:

$$\begin{aligned}
 g &= 1 + h(z(r)), \quad h(z) = -\gamma \left(\frac{1+z}{1+z_R} \right)^\beta \\
 g^{(1)} &= h^{(1)} z^{(1)} \\
 g^{(2)} &= h^{(2)} z^{(1)^2} + h^{(1)} z^{(2)} \\
 g^{(3)} &= h^{(3)} z^{(1)^3} + 3h^{(2)} z^{(1)} z^{(2)} + h^{(1)} z^{(3)} \\
 g^{(4)} &= h^{(4)} z^{(1)^4} + 6h^{(3)} z^{(1)^2} z^{(2)} + 3h^{(2)} z^{(2)^2} + \\
 &\quad 4h^{(2)} z^{(1)} z^{(3)} + h^{(1)} z^{(4)}
 \end{aligned}$$

mit den Abkürzungen $h^{(j)} = \frac{d^j h}{dz^j}$ und $z^{(k)} = \frac{d^k z}{dr^k}$, für die die Rekursionsformeln gelten:

$$\begin{aligned}
 h^{(n)} &= (\beta - n + 1) h^{(n-1)} \frac{1}{1+z} \\
 z^{(n)} &= \frac{\lambda_2 - n + 1}{r} z^{(n-1)}, \quad n=1,2,3,4
 \end{aligned}$$

Damit läßt sich der Integrand als Funktion der 5 freien Parameter berechnen.

IX. Literaturverzeichnis

- [1] E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, Phys. Rev. A 20 (1979), 1798
- [2] J. Eichler, U. Wille, Phys. Rev. A 11 (1975), 1973
- [3] K. Yonei, J. Phys. Soc. Jap. 31 (1971), 882
- [4] D.A. Kirzhnits, Field Theoretical Methods in Many-
Body Systems, Pergamon Press (Oxford 1967)
- [5] D.A. Kirzhnits, JETP 5 (1957), 64
- [6] C.H. Hodges, Can. J. Phys. 51 (1973), 1428
- [7] E. Groß, A. Toepfer, B. Jacob, R. Dreizler, Proceedings
of the XVII. International Winter Meeting on
Nuclear Physics in Bormio
- [8] P. Hohenberg, W. Kohn, Phys. Rev. 136 (1964) B 864
- [9] C.F. v. Weizsäcker, Z. Phys. 96 (1935), 431
- [10] F. Hund, Z. Phys. 77 (1932), 12
- [11] H. Glazer, H. Reiss, J. Chem. Phys. 21 (1953), 903
- [12] J.W. Sheldon, Phys. Rev. 99 (1955), 1291
- [13] R. Townsend, G.S. Handler, J. Chem. Phys. 36 (1962), 3325
- [14] J. Goodisman, Phys. Rev. A 3 (1971), 1819
- [15] E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, Phys. Lett. 57A (1976), 131
- [16] H.C. Brinkmann, B. Peperzak, Physica 21 (1955), 48
- [17] R.H. Ballinger, N.H. March, Proc. Camb. Phil. Soc. 51
(1955), 504
- [18] R.H. Ballinger, N.H. March, Proc. Camb. Phil. Soc. 52
(1956), 703
- [19] I. Rechenberg, Evolutionsstrategie; Problemata 15,
Fromann-Holzboog, Stuttgart

- [20] N.H. March, Proc. Camb. Phil. Soc. 48 (1952), 665
- [21] H. Glazer, H. Reiss, J. Chem. Phys. 23 (1955), 1937
- [22] E. Teller, Rev. Mod. Phys. 34 (1962), 627
- [23] N.L. Balazs, Phys. Rev. 156 (1967), 42
- [24] J. Goodisman, J. Chem. Phys. 59 (1973), 975
- [25] H. Sauvenier, Bull. Soc. Roy. Sci. Liège 8 (1939), 313
- [26] P. Gombás, Die statistische Theorie des Atoms, Wien 1949
- [27] N.H. March, Self-consistent Fields in Atoms, Pergamon-
Press (Oxford 1975)
- [28] J.C. Slater, Int. J. Quant. Chem. Symp. 9 (1975), 7
- [29] I.M. Torrens, Interatomic Potentials, New York/London 1972
- [30] R. Latter, Phys. Rev. 99 (1955), 510
- [31] J. Eichler, U. Wille, Phys. Rev. Lett. 33 (1974), 56
- [32] A.E.S. Green, D.L. Sellin, A.S. Zachor, Phys. Rev. 184
(1969), 1
- [33] R.P. Syzdlik, A.E.S. Green, Phys. Rev. A 9 (1974), 1885
- [34] R.V. Southwell, Relaxation Methods in Theoretical
Physics (Oxford 1952)
- [35] Landolt-Börnstein 1976, Numerical Data and Functional
Relationships in Science and Technology, vol.II.7
(Heidelberg, New York: Springer)
- [36] B. Jacob, E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, J. Phys. B 11
(1978), 3795
- [37] N.H. March, Adv. Phys. 6 (1957), 1
- [38] M. Abramowitz, I.A. Stegun, Handbook of Mathematical
Functions, Dover Publications (New York 1970)

- [39] E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, Phys. Rev. A 20 (1979), 1808
- [40] A. Toepfer, E.K.U. Groß, R.M. Dreizler, Phys. Lett. 71 A
(1979), 49
- [41] J.C. Slater, H.M. Krutter, Phys. Rev. 47 (1935), 559
- [42] C. Kittel, Einführung in die Festkörperphysik (München
1973)
- [43] A. Sommerfeld, Rend. Lincei 15 (1932), 788
- [44] F.O. Ellison, H. Shull, J. Chem. Phys. 23 (1955), 2348
- [45] S. Rothenberg, J. Chem. Phys. 53 (1970), 3014
- [46] K. Yonei, Y. Tomishima, J. Phys. Soc. Jap. 20 (1965), 1051
- [47] Y. Tomishima, K. Yonei, J. Phys. Soc. Jap. 21 (1966), 142
- [48] K. Yonei, J. Phys. Soc. Jap. 22 (1967), 1127
- [49] R.H. Garvey, C.H. Jackman, A.E.S. Green, Phys. Rev. 12A
(1975), 1144
- [50] Ziman, Principles of the Theory of Solids (Cambridge 1964)
- [51] M.L. Cohen, V. Heine, Solid State Phys. 24, 38
- [52] A. Meyer, G. Wang, W.H. Young, Z. Naturforsch. 31a
(1976), 898
- [53] H. Jensen, Zs. f. Phys. 93 (1935), 232
- [54] C. Miranda, Mem. Acc. Italia 5 (1934), 283

Zum Schluß möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr. R. Dreizler für die intensive Betreuung dieser Arbeit bedanken.
Ferner gilt mein Dank Herrn E. Groß und Frau A. Toepfer für viele anregende Diskussionen.

Die numerischen Rechnungen wurden auf der Anlage der GSI und auf der Anlage des Hochschulrechenzentrums der Johann Wolfgang Goethe-Universität durchgeführt.

Lebenslauf

Ich wurde am 27.10.1950 in Frankfurt am Main geboren. Von 1957 - 1961 besuchte ich die Textor-Schule, 1961 - 1969 das Carl-Schurz-Gymnasium, beide in Frankfurt. Von Juli 1969 bis Ende 1970 leistete ich meinen Wehrdienst bei der Bundeswehr ab. Im Wintersemester 1970/71 begann ich mein Studium an der Johann Wolfgang Goethe-Universität. Bis zum Vordiplom im Sommersemester 1972 studierte ich im Hauptfach Mathematik, anschließend wechselte ich zur Physik. Seit 1974 bin ich Mitglied des Instituts für Theoretische Physik. 1975 absolvierte ich das Diplom erfolgreich.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren
Professoren

N. Adasch, H. Dänzer, R. Dreizler, T. Elze,
U. Gerhardt, W. Greiner, A. Hertz, H. Kerner,
R. Kiehl, H. Müser, M. Reichert

